

Hans Gausmann

KINETIK DER AQUOTISIERUNG DES
MONOOXALATO-BISÄTHYLENDIAMIN -
CHROM (III) - IONS

1965

Frankfurt am Main 1966



KINETIK DER AQUOTISIERUNG DES
MONOOXALATO-BISÄTHYLENDIAMIN-CHROM(III)-IONS

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Johann Wolfgang Goethe-Universität
zu Frankfurt am Main
vorgelegt von
Hans Gausmann
aus Dessau
1964

Gedruckt mit Genehmigung
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Johann Wolfgang Goethe Universität
Frankfurt am Main.

Dekan Prof.Dr.H.Lehmann
1. Gutachter Prof.Dr.H.L.Schläfer
2. Gutachter Prof.Dr.H.Hartmann

Tag der mündlichen Prüfung 16. Februar 1965



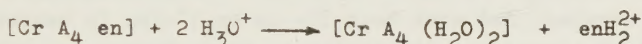
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551901_0081

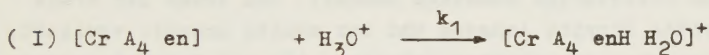
I. EINFÜHRUNG	Seite 3
II. QUALITATIVE UNTERSUCHUNGEN	6
1. Spektralphotometrische Messungen	6
2. pH-Messungen	10
3. Polarographische Messungen	11
4. Zusammenfassung	11
III. QUANTITATIVE UNTERSUCHUNGEN	12
1. pH-Messung	12
1. Messung	12
2. Auswertung der Meßergebnisse	12
2. Spektralphotometrische Messungen	16
1. Messung	16
2. Auswertung der Meßergebnisse	17
3. Berechnung des Spektrums der Zwischenverbindung C	27
4. Zusammenstellung der berechneten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und Extinktionskoeffizienten	28
3. Berechnung der freien Reaktionsenthalpie, der Reaktionsenthalpie und der Reaktionsentropie	33
IV. DISKUSSION	42
V. LITERATUR	50
VI. ANHANG	51
1. Experimentelle Angaben	51
1. Präparation	51
2. Analytik	51
3. Reaktionsmedien	53
4. pH-Messung	54
1. Meßmethode	54
2. Meßergebnisse	54
5. Spektralphotometrische Messung	60
1. Meßmethode	60
2. Meßergebnisse	60
6. Polarographische Meßmethode und Meßergebnisse	82
2. Mathematischer Anhang	84

I. EINFÜHRUNG

In Arbeiten von SCHLÄFER und Mitarbeitern (1,2,3,4,5,6) wurde die Kinetik der Aquotisationsreaktion von $[\text{Cr en}_3](\text{ClO}_4)_3$ und anderen Cr(III) -Äthylendiaminkomplexen in saurer wässriger Lösung spektrophotometrisch und durch Verfolgung sowohl der pH-Änderung als auch der Änderung der optischen Drehung untersucht. Durch Vergleich der Spektren und aufgrund der Tatsache, daß der pH-Wert sich während der Reaktion ändert, konnte nachgewiesen werden, daß das Äthylendiamin durch Wasser aus dem Komplex verdrängt wird. Quantitative Untersuchungen haben ergeben, daß der Äthylendiamin/Wasser-Austausch stufenweise erfolgt und daß pro Äthylendiaminmolekül 2 Moleküle Wasser in den Komplex eingebaut werden. Alle Untersuchungsergebnisse deuten darauf hin, daß die Reaktion



eine Zweistufenreaktion 1. Ordnung ist, die nach folgendem Mechanismus abläuft:



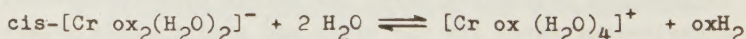
Im ersten Reaktionsschritt löst sich das Äthylendiamin an einer Koordinationsstelle, die augenblicklich mit einem Wassermolekül besetzt wird. Die freigewordene Aminogruppe des Äthylendiamins wird protoniert. Der zweite Reaktionsschritt führt zur vollständigen Loslösung des Äthylendiamins, wobei wiederum die frei gewordene Koordinationsstelle von einem Molekül Wasser eingenommen und die zweite Aminogruppe protoniert wird. Die beiden Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die erste und zweite Stufe unterscheiden sich in ihrer Größenordnung um etwa eine Zehnerpotenz.

Für die Zuordnung der aus den Meßergebnissen berechneten

Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bestehen zwei Möglichkeiten:

1. $k_1 > k_2$, dann muß zur Erklärung der z.B. für die Aquotisierungsreaktion des $[\text{Cr en}_2]^{3+}$ vorliegenden Meßergebnisse der Extinktionskoeffizient der Zwischenverbindung ϵ_x annähernd gleich dem der Ausgangssubstanz ϵ_A sein.
2. $k_1 < k_2$, in diesem Fall ist ϵ_x merklich von ϵ_A verschieden. An Hand der Meßergebnisse von SCHLÄFER und KLING⁽⁵⁾ und aufgrund chemischer Überlegungen konnte JÖRGENSEN und BJERRUM⁽⁷⁾ nachweisen, daß der erste Schritt, die Aufspaltung des Chelatringes, der langsamere sein muß.

In der hier vorliegenden Arbeit soll die Reihe der kinetischen Untersuchungen von Aquotisierungsreaktionen von Cr(III)-Äthylendiamin-Komplexen mit der Aquotisierung des $[\text{Cr ox en}_2]^+$ fortgesetzt werden. Voruntersuchungen haben ergeben, daß auch beim $[\text{Cr ox en}_2]^+$ -Ion in saurer wässriger Lösung das Äthylendiamin durch Wasser aus seiner Koordinationsstelle verdrängt wird. Die zeitliche Veränderung der Extinktion deutet darauf hin, daß es sich um eine mindestens dreistufige Reaktion handelt, von denen der erste und dritte Schritt langsam und der zweite schnell verläuft. Nach den oben angeführten Arbeiten, die die Kinetik anderer Äthylendiamin-Cr(III)-Komplexe behandeln, ist zu vermuten, daß es sich hier um eine 4 Stufenreaktion handelt, daß sich also an den 3. Schritt ein schneller 4. Schritt anschließt, der wegen der Meßungenauigkeiten am Ende der Reaktion nicht mehr feststellbar ist. Als Endprodukt sollte das $[\text{Cr ox (H}_2\text{O)}_4]^+$ -Ion vorliegen. Zur Identifizierung des Endproduktes wurden sowohl das von TAUSCH⁽⁸⁾ berechnete Spektrum des $[\text{Cr ox (H}_2\text{O)}_4]^+$ als auch das Spektrum und das Polarogramm der durch Ionenaustausch aus einer Gleichgewichtslösung



erhaltenen Lösung von $[\text{Cr ox (H}_2\text{O)}_4]^+$, ebenfalls von TAUSCH⁽⁸⁾, herangezogen.

Da die Extinktionskoeffizienten der bei der Reaktion auftretenden Zwischenverbindungen nicht bekannt sind, ist eine exakte Lösung des Problems nicht möglich. Es wurde deshalb nach einer Näherungsmethode verfahren und die Meßergebnisse mit Hilfe einer ZUSE Z 23 - Rechenmaschine ausgewertet.

Die Reaktion wurde quantitativ spektrophotometrisch und durch Verfolgung der pH-Änderung untersucht. Die Meßergebnisse beider Untersuchungsmethoden werden miteinander verglichen.

II. QUALITATIVE UNTERSUCHUNGEN

1. Spektralphotometrische Untersuchungen.

Zur qualitativen spektrophotometrischen Untersuchung der Reaktion wurde die Änderung der Lichtabsorption einer 0.01 molaren Lösung von $[\text{Cr ox en}_2]\text{Cl}$ in HCl/KCl -Puffern verschiedener pH-Werte und der Ionenstärke $\mu = 0.5$ in einem Wellenlängenbereich von 250 bis 650 $\text{m}\mu$ untersucht.

In Abb. 1 ist die zeitliche Verschiebung des Spektrums einer 0.01 m Komplexsalzlösung mit dem pH 1.00 bei einer Reaktionstemperatur von 20.0°C dargestellt. Die Extremwerte des Spektrums der Ausgangssubstanz und einer ausreagierten Lösung sind in Tab. 1 und 2 wiedergegeben.

Tab. 1 Extremwerte des Spektrums von $[\text{Cr ox en}_2]^+$ in HCl/KCl -Puffer pH 1.00, $\mu = 0.5$

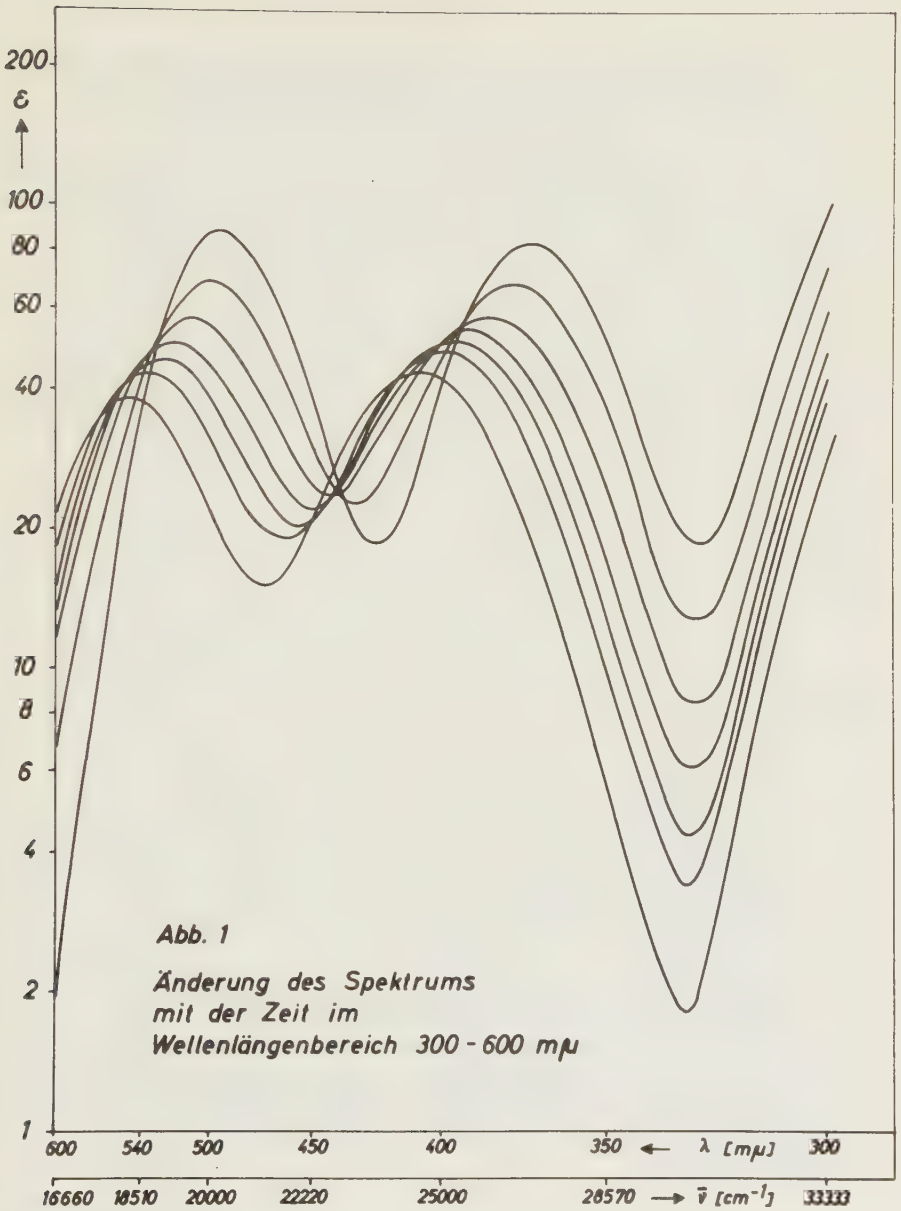
$\lambda_{\text{max.}}$ [$\text{m}\mu$]	$\lambda_{\text{min.}}$ [$\text{m}\mu$]	$\bar{\nu}$ [cm^{-1}]	$\log \epsilon$
495 $\pm$ 2		20 200	1.95
	423 $\pm$ 2	23 640	1.27
370 $\pm$ 2		27 030	1.94
	328 $\pm$ 2	30 490	1.30

Tab. 2 Extremwerte des Spektrums einer ausreagierten Lösung in HCl/KCl -Puffer pH 1.00, $\mu = 0.5$

$\lambda_{\text{max.}}$ [$\text{m}\mu$]	$\lambda_{\text{min.}}$ [$\text{m}\mu$]	$\bar{\nu}$ [cm^{-1}]	$\log \epsilon$
558 $\pm$ 2		17 920	1.54
	473 $\pm$ 2	21 140	1.09
418 $\pm$ 2		23 920	1.59
	330 $\pm$ 2	30 300	0.15

Man erkennt, daß die Maxima der Banden sich mit der Zeit zu längeren Wellenlängen hin verschieben. Außerdem nehmen ihre Extinktionskoeffizienten ab.

Zu Beginn der Reaktion tritt ein isosbestischer Punkt



bei 437 m μ auf, der darauf hindeutet, daß nur zwei absorbierende Substanzen in der Lösung vorliegen. Als Endspektrum von Lösungen mit der Komplexkonzentration $c = 0.01 \text{ mol.l}^{-1}$ erhält man bei allen untersuchten pH-Werten < 1 Spektren, die mit dem von TAUSCH⁽⁸⁾ berechneten Spektrum des $[\text{Cr ox}(\text{H}_2\text{C})_4]^+$ -Ions identisch sind. Ist der Anfangs-pH-Wert > 1 , wird das Spektrum des $[\text{Cr ox}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ nicht erreicht. Die Reaktion läuft anscheinend nicht vollständig ab.

Um einen koordinativen Einbau von Chlor in den Komplex, der die Analyse der Meßergebnisse erheblich erschweren würde, ausschließen zu können, wurden außerdem Untersuchungen in KCl/HCl-Puffern der Ionenstärke $\mu = 1.0$ beim pH 1.00 und in $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Puffern der Ionenstärke 0.5 und 1.0 beim pH 1.00 vorgenommen. Bei allen Versuchen waren sowohl der zeitliche Verlauf der Extinktionsabnahme als auch die Endextinktion mit den gleichen Meßgrößen der in einem KCl/HCl-Puffer mit $\mu = 0.5$ und pH 1.00 vorgenommenen Untersuchungen innerhalb der Fehlergrenzen identisch.

Wie aus Tab. 3 für die Reaktion bei 20.0°C und pH 1.00 zu ersehen ist, stimmen die zu gleichen Zeiten gemessenen Extinktionswerte einer 0.01 m Reaktionslösung bei 1 cm Schichttiefe mit denen einer 0.0025 m Reaktionslösung bei 4 cm Schichttiefe innerhalb der Fehlergrenzen überein. Dies bedeutet, daß in diesem Konzentrationsbereich der Umsatz unabhängig von der Ausgangskonzentration ist. Die Aquotisierungsreaktion läuft also nach einem Mechanismus mit einem Zeitgesetz 1. Ordnung bezogen auf die Komplexkonzentration ab.

Um zu prüfen, ob das Oxalat an der Aquotisierungsreaktion beteiligt ist, wurden Endlösungen auf freies Oxalat untersucht. Im pH-Bereich 0.3 - 5 konnte nach Zusatz von Ammoniumacetat und vorsichtigem Neutralisieren mit NaOH bis pH 5 mit Calciumchlorid kein freies Oxalat nachgewiesen werden. Das Oxalat bleibt in saurer Lösung also quantitativ komplex gebunden.

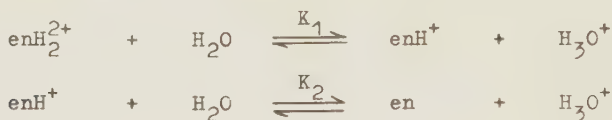
Tab. 3 Zeitliche Extinktionsänderung bei 20.0°C , $\mu = 0.5$, pH 1.00
mit verschiedenen Konzentrationen und Schichttiefen

$c = 0.01$; $d = 1 \text{ cm}$				$c = 0.0025$; $d = 4 \text{ cm}$			
E				E			
t	480 mμ	360 mμ	350 mμ	t	480 mμ	360 mμ	350 mμ
0	0.832	0.776	0.551	0	0.830	0.774	0.550
2	818	762	540	2	817	761	538
4	798	744	524	4	798	743	523
6	775	724	506	6	773	722	505
8	753	704	488	8	754	703	487
10	730	685	470	10	728	654	471
12	709	666	454	12	708	665	453
14	689	649	439	14	688	649	439
16	670	632	424	16	668	630	424
18	652	615	410	18	650	613	408
20	633	599	396	20	631	598	396
26	585	555	358	26	583	554	359
32	541	515	326	32	542	516	327
38	502	478	297	38	503	479	298
44	466	446	273	44	465	445	272
50	437	417	249	50	435	415	247
60	394	374	219	60	393	371	216
70	357	338	194	70	356	338	195
80	327	307	174	80	326	307	173
100	282	260	144	100	280	260	141
120	249	225	123	120	247	224	120
140	226	198	109	140	227	199	110
160	208	177	97	160	208	177	99
180	195	161	89	180	196	162	90
200	184	148	82	200	180	147	80
300	155	110	61	300	156	111	63
600	131	76	41	600	132	77	42
800	129	72	39	800	128	71	40

2. pH-Messungen.

In 0.01 m Komplexsalzlösungen mit Anfangs-pH-Werten < 1 konnte im Verlauf der Aquotisierungsreaktion keine pH-Änderung festgestellt werden. In Lösungen mit einem Anfangs-pH-Wert > 1 , deren H^+ -Ionenkonzentration also vergleichbar mit der des Komplexsalzes ist, wird eine Zunahme des pH-Wertes mit der Zeit beobachtet. Diese Messung ist nur unter der Annahme erklärbar, daß im Verlauf der Reaktion freies Äthylendiamin entsteht.

Zwischen H_3O^+ und Äthylendiamin bestehen in saurer wässriger Lösung folgende Gleichgewichte:



In dem hier in Frage kommenden pH-Gebiet ist die Wasserstoffionenkonzentration so hoch, daß praktisch kein freies Äthylendiamin sondern nur das protonierte Äthylendiamin in der Lösung vorliegt. Die pK-Werte der Gleichgewichte haben die Werte⁽¹¹⁾:

$$pK_1 = 7.98 \qquad pK_2 = 10.73.$$

Die Änderung der Wasserstoffionenkonzentration kann also als direktes Maß für die Konzentrationsänderung des Äthylendiamins und damit für den Verlauf der Reaktion benutzt werden.

Bei spektrophotometrischen Untersuchungen an Lösungen mit Anfangs-pH-Werten > 1 wurde das Spektrum des $[Cr ox (H_2O)_4]^+$ nicht erreicht. Ebenso wird in Lösungen deren Wasserstoffionenkonzentration vier mal so groß ist wie die Komplexkonzentration (pH-Wert 1.39) der End-pH-Wert 7 nicht erreicht, wie es der Fall sein müßte, wenn das gesamte komplex gebundene Äthylendiamin durch Wasser ersetzt würde. In Lösungen mit einem Anfangs-pH-Wert 1.43 stellt sich ein End-pH-Wert von 2.76 ein.

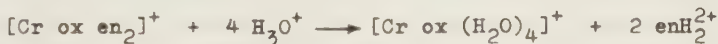
3. Polarographische Messungen.

Polarographische Untersuchungen von Endlösungen mit pH-Werten < 1 haben das gleiche Halbstufenpotential ergeben, wie es TAUSCH⁽⁸⁾ für Lösungen des $[\text{Cr ox} (\text{H}_2\text{O})_4]^+$ -Ions gefunden hat. Die Analyse des Diffusionsstroms läßt darauf schließen, daß in diesem pH-Gebiet die Reaktion quantitativ bis zum $[\text{Cr ox} (\text{H}_2\text{O})_4]^+$ abläuft. Bei Endlösungen mit pH-Werten > 1 tritt ebenfalls eine Stufe mit dem Halbstufenpotential des $[\text{Cr ox} (\text{H}_2\text{O})_4]^+$ auf. Der Diffusionsstrom deutet darauf hin, daß das $[\text{Cr ox en}_2]^+$ nicht quantitativ zum $[\text{Cr ox} (\text{H}_2\text{O})_4]^+$ aquotisiert wird.

Die Meßergebnisse sind in Abschnitt VI.1.6. angegeben.

4. Zusammenfassung.

Oben angeführte qualitative Untersuchungen lassen darauf schließen, daß beide Äthylendiaminmoleküle des $[\text{Cr ox en}_2]^+$ -Ions in stark saurer Lösung durch Wasser aus dem Komplex verdrängt werden,



während das Oxalat nicht an der Reaktion beteiligt ist. In Bezug auf die Komplexsalzkonzentration ist die Reaktion von der 1. Ordnung. In Lösungen mit Anfangs-pH-Werten > 1 und einer Komplexkonzentration $c = 0.01 \text{ mol.l}^{-1}$ führt die Reaktion, wie polarographische Untersuchungen, pH- und Extinktionsmessungen zeigen nicht zum vollständig aquotisierten Komplex.

III. QUANTITATIVE UNTERSUCHUNGEN

1. pH-Messung

1. Messung

Quantitativ wurde die Reaktion bei 20.0, 25.0, 30.0, 35.0 und 40.0°C durch Verfolgung der pH-Änderung mit der Zeit untersucht. Die Meßmethode und die Ergebnisse sind im Anhang (Abschn. VI.1.4.1. und 2.) angegeben. Als Anfangs-pH-Wert wurde pH 1.43 gewählt, für den auch spektrophotometrische Messungen vorliegen.

2. Auswertung der Meßergebnisse

Zur Analyse der Meßergebnisse der pH-Untersuchungen wurde folgendes Verfahren angewendet:

Wie durch qualitative spektrophotometrische Messungen festgestellt wurde, handelt es sich bei der Aquotisierung des $[\text{Cr ox en}_2]^+$ um eine Reaktion 1. Ordnung in Bezug auf die Komplexsalzkonzentration. Bei einer Einstufenreaktion 1. Ordnung resultiert bei einer Auftragung $\text{pH} = -\log a_{\text{H}}$ gegen die Zeit eine Gerade aus deren Steigung die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante zu entnehmen ist. In Abb. 2 ist als Beispiel für 40.0°C pH gegen t aufgetragen. Man erkennt, daß am Anfang für die ersten 2.5 Stunden eine Gerade und damit eine Einstufenreaktion 1. Ordnung vorliegt. Für $t > 2.5$ Std. treten Abweichungen von der Geraden auf, was darauf hindeutet, daß die Aquotisierung des $[\text{Cr ox en}_2]^+$ aufgrund der Änderung des pH-Wertes mindestens eine zweistufige Reaktion ist.

Im Folgenden wird eine Gleichung $\text{pH} = f(t)$ für eine Zweistufenreaktion 1. Ordnung abgeleitet.

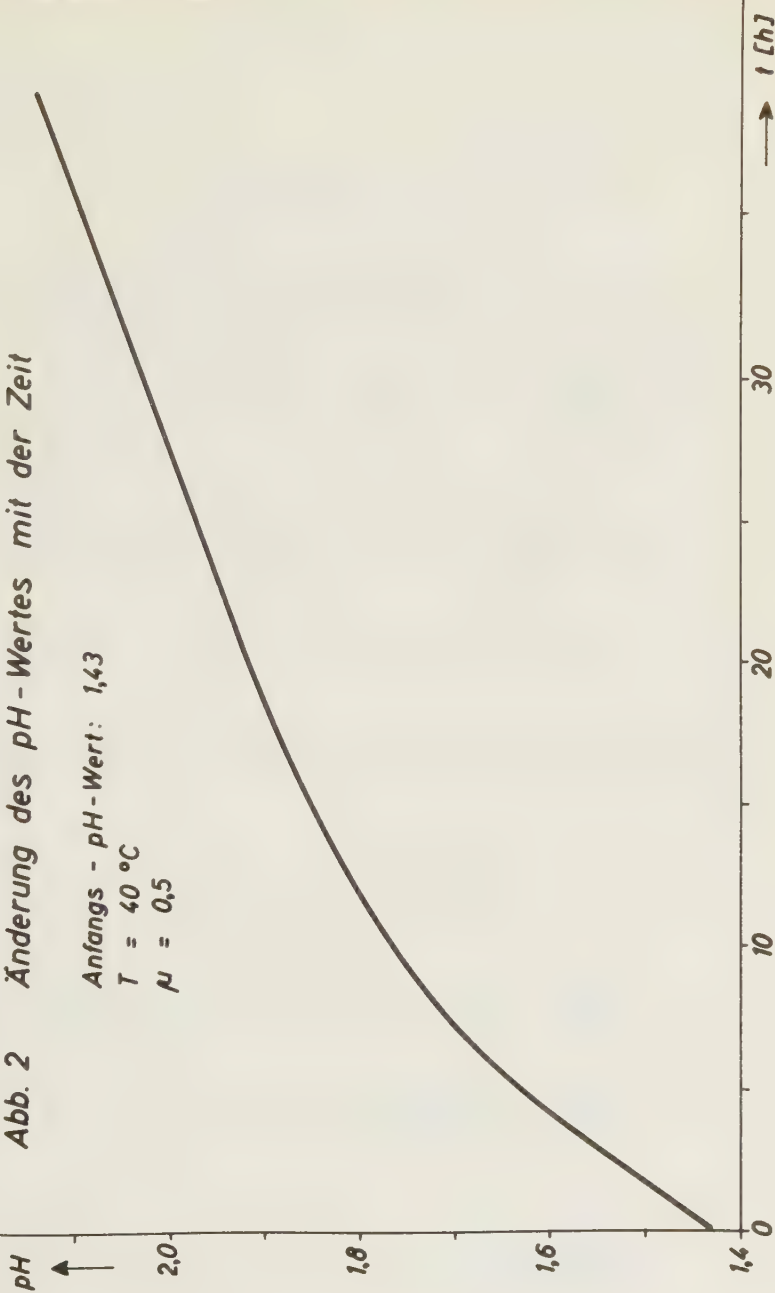
Wie aus Abb. 2 zu erkennen ist, kann zunächst die erste Stufe getrennt behandelt und die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante des ersten Schrittes k_1 berechnet werden. Für diesen Schritt gilt unter der Voraussetzung, daß pro Mol Komplex Umsatz zwei Mol Wasserstoffionen verbraucht werden:

Abb. 2 Änderung des pH-Wertes mit der Zeit

Anfangs - pH-Wert: 1,43

$T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$

$\mu = 0,5$





$$[A] = [A_0] \exp(-k_I t) \quad \text{und} \quad [B] = [A_0] - [A] \\ = [A_0](1 - \exp(-k_I t))$$

$[A]$, $[B']$ sind die Konzentrationen der Stoffe A bzw. B' zur Zeit t , $[A_0]$ die Konzentration des Stoffes A zur Zeit $t = 0$.

Für die Wasserstoffionenkonzentration $[H^+]$ zur Zeit t kann man schreiben:

$$[H^+] = [H_0^+] - 2 [B'] = [H_0^+] - 2 [A_0](1 - \exp(-k_I t))$$

$$\frac{[H^+] - [H_0^+] + 2 [A_0]}{2 [A_0]} = \exp(-k_I t)$$

$$\ln \frac{[H^+] - [H_0^+] + 2 [A_0]}{2 [A_0]} = -k_I t$$

$[H_0^+]$ ist darin die Wasserstoffionenkonzentration zur Zeit $t = 0$.

k_I ergibt sich dann zu

$$(1) \quad \frac{\ln \frac{[H^+] - [H_0^+] + 2 [A_0]}{2 [A_0]}}{t} = k_I$$

k_I wurde für 6 verschiedene Zeitpunkte berechnet und der Mittelwert bestimmt.

Für eine Zweistufenreaktion



gilt

$$- \frac{d[A]}{dt} = k_I [A]$$

$$-\frac{d[B]}{dt} = k_{II}[B] - k_I[A]$$

Durch Integration erhält man

$$[A] = [A_0] \exp(k_I t)$$

$$[B] = \frac{k_I [A_0]}{k_{II} - k_I} [\exp(-k_I t) - \exp(-k_{II} t)]$$

Unter der Voraussetzung, daß pro Reaktionsstufe 2 Mol Wasserstoffionen verbraucht werden, ergibt sich für den Gesamtprotonenverbrauch:

Zur Zeit t sind 2 $[B']$ Mol Wasserstoffionen für die erste Reaktionsstufe verbraucht. $[B'] - [B]$ Mol B sind bereits zu C weiterreagiert. Damit ergibt sich der Gesamtprotonenverbrauch bis zur Zeit t zu :

$$\Delta[H^+] = 2 [B'] + 2 [C]$$

Berücksichtigt man, daß

$$[C] = [B'] - [B] \text{ ist,}$$

erhält man

$$\Delta[H^+] = 4 [B'] - 2 [B].$$

Durch Einsetzen von $[B']$ und $[B]$ erhält man

$$\begin{aligned} \Delta[H^+] &= [H_0^+] - [H^+] \\ &= 4[A_0](1 - \exp(-k_I t)) - 2 \frac{k_I [A_0]}{k_{II} - k_I} [\exp(-k_I t) - \exp(-k_{II} t)] \end{aligned}$$

oder

$$(2) \quad \text{pH} = -0.4343 \ln \left[([\text{H}_3\text{O}^+] - 4[\text{A}_0])(1 - \exp(-k_{\text{I}}t)) + 2 \frac{k_{\text{I}}[\text{A}_0]}{k_{\text{II}} - k_{\text{I}}} (\exp(-k_{\text{I}}t) - \exp(-k_{\text{II}}t)) \right]$$

Zur Bestimmung von k_{II} wurden die nach Gl. (1) aus dem Anfangsverlauf der pH/t-Kurve berechneten Werte von k_{I} in Gl. (2) eingesetzt, k_{II} geschätzt und solange variiert bis eine größtmögliche Übereinstimmung der mit einer ZUSE Z 23 Rechenmaschine berechneten pH/t-Kurve mit den Meßergebnissen erzielt wurde.

In Abb. 14 ist eine berechnete Kurve für 40.0°C dargestellt, in die die Meßwerte eingetragen sind.

Tab. 4 enthält k_{I} und k_{II} aus pH-Messungen bei 20.0, 25.0, 30.0, 35.0 und 40.0°C. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten sind Mittelwerte aus je sechs Einzelbestimmungen. Es ist der mittlere durchschnittliche Fehler angegeben.

Tab. 4 Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_{I} und k_{II} aus pH-Messungen ermittelt.

T °C	k_{I} [h ⁻¹]	k_{II} [h ⁻¹]
40.0 ± 0.1	0.220 ± 0.010	0.020 ± 0.002
35.0 ± 0.1	0.140 ± 0.007	0.011 ± 0.001
30.0 ± 0.1	0.083 ± 0.004	0.0063 ± 0.0005
25.0 ± 0.1	0.043 ± 0.002	0.0032 ± 0.0003
20.0 ± 0.1	0.024 ± 0.001	0.0018 ± 0.0002

2. Spektralphotometrische Messungen

1. Messung

Quantitative spektrophotometrische Messungen wurden an Lösungen in HCl/KCl-Puffern mit pH 1.43, 1.00, 0.52 und 0.30 bei jeweils 5 Temperaturen (20.0, 25.0, 30.0, 35.0

und 40.0°C) durchgeführt. Zur Verfolgung der Kinetik der Aquotisierungsreaktion wurde die Extinktion in bestimmten Zeitabständen bei jeweils drei Wellenlängen (350, 360 und 480 m μ) gemessen. Zur Berechnung des Spektrums der Zwischenverbindung C (s. III.2.3.) wurde die gesamte zeitliche Extinktionsänderung im Wellenlängenbereich von 250 - 650 m μ an Lösungen mit pH 1.00, $\mu = 0.5$ bei 20.0°C bestimmt (Abb. 1). Die Meßergebnisse sind in Abschn. VI.1.5.2. tabellarisch und für ein Beispiel auch graphisch angegeben.

2. Auswertung der Meßergebnisse

Wie spektrophotometrische Voruntersuchungen ergeben haben (Abschn. II.1.) und auch an Hand der pH-Messungen (Abschn. III.1.) festgestellt werden konnte, handelt es sich bei der Aquotisierung des $[\text{Cr ox en}_2]^+$ um eine mehrstufige Reaktion 1. Ordnung. Der Verlauf der Extinktions-/Zeit-Kurve sollte sich also genau wie bei den pH-Messungen durch eine Summe von e-Funktionen darstellen lassen⁽⁹⁾.

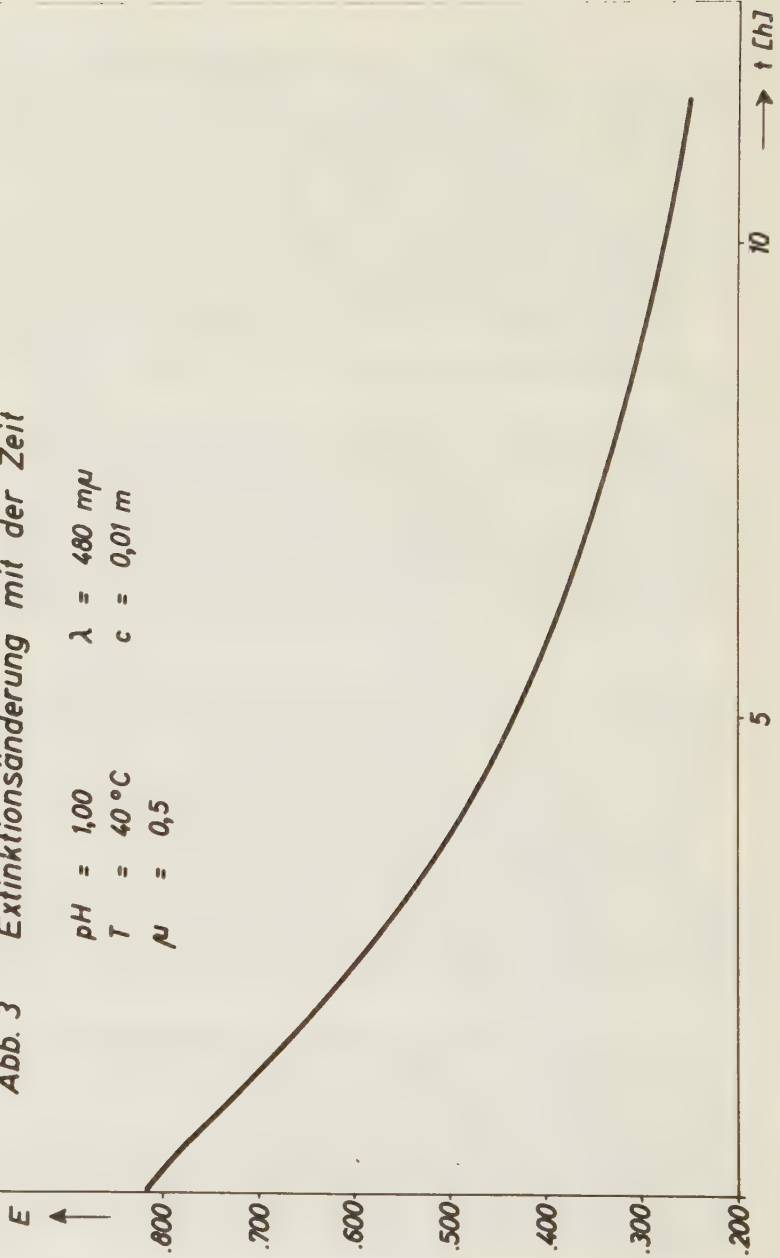
In Abb. 3 ist eine für den Extinktionsverlauf der hier vorliegenden Reaktion charakteristische Kurve (E gegen t) dargestellt. Man erkennt, daß die Steigung der Extinktions-/Zeit-Kurve zu Beginn der Reaktion gering ist, anschließend zunimmt, um dann e-funktionell wieder abzunehmen.

Einen analogen Extinktionsverlauf beobachteten SCHLÄFER und Mitarbeiter bei der Aquotisierung des $[\text{Cr en}_3]^{3+}$ ⁽⁵⁾ und des $[\text{Cr ox}_2\text{en}]^-$ ⁽⁶⁾. Sie konnten zeigen, daß die Meßergebnisse sich unter der Annahme erklären lassen, daß der Ligandenaustausch Äthylendiamin gegen zwei Wasser in zwei Stufen vor sich geht.

An Hand der Meßergebnisse von Schläfer und Mitarbeitern konnte JÖRGENSEN und BJERRUM⁽⁷⁾ zeigen, daß sich an den langsamen geschwindigkeitsbestimmenden ersten Schritt ein schneller zweiter anschließt ($k_2 \approx 30 \times k_1$), wobei der Extinktionskoeffizient der nicht faßbaren Zwischenverbindung wesentlich verschieden von den Extinktionskoeffizienten der Ausgangssubstanz und des Endproduktes $[\text{Cr en}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ ist.

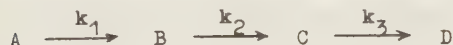
Abb. 3 Extinktionsänderung mit der Zeit

$\rho H = 1,00$ $\lambda = 480 \text{ m}\mu$
 $T = 40^\circ \text{C}$ $c = 0,01 \text{ m}$
 $\mu = 0,5$



Analog den oben genannten kinetischen Untersuchungen an anderen Äthylendiaminkomplexen ist zu erwarten, daß die Aquotisierung des $[\text{Cr ox en}_2]^+$ zum $[\text{Cr ox (H}_2\text{O)}_4]^+$ eine 4 Stufenreaktion 1. Ordnung ist. Der 1. und 3. Schritt sollten dabei die geschwindigkeitsbestimmenden langsamen Schritte sein, an die sich jeweils ein schneller Schritt anschließt. Um die Analyse der Meßergebnisse nicht unnötig zu erschweren, wird im Folgenden der 3. und 4. Schritt als ein einziger betrachtet. Das ist in diesem Fall zulässig, da die Meßgenauigkeit gegen Ende der Reaktion infolge der geringen Extinktionsunterschiede nicht so groß ist, daß ein schneller 4. Schritt noch feststellbar wäre. Die Auswirkung eines schnellen 4. Schrittes auf die Extinktionswerte ist kleiner als die Fehlergrenze mit der diese ermittelt werden können, die $E = \pm 0.001$ beträgt.

Zur Beschreibung einer dreistufigen Reaktion 1. Ordnung



mit Hilfe von spektrophotometrischen Messungen müssen folgende Bestimmungsstücke bekannt sein:

- die Extinktionskoeffizienten der an der Reaktion beteiligten Stoffe A, B, C und D, ϵ_A , ϵ_B , ϵ_C , ϵ_D .
- die RGK's k_1 , k_2 und k_3
- die Anfangskonzentration des Stoffes A $[A_0]$.

ϵ_A und ϵ_D sind direkt aus den Extinktionsmessungen zu Beginn und nach beendeter Reaktion zu entnehmen. $[A_0]$ ist durch die Einwaage gegeben.

Da die hier auftretenden Zwischenverbindungen nicht isolierbar sind, müssen sowohl ϵ_B und ϵ_C als auch k_1 , k_2 und k_3 aus den Meßergebnissen bestimmt werden.

Berechnung von k_3 .

An Hand der Ergebnisse der pH-Messungen kann man erkennen, daß zu Beginn der Reaktion nur die erste Stufe

für die pH-Änderung verantwortlich ist und am Ende nur die letzte Stufe.

Es ist also sinnvoll auch bei der Auswertung der spektrophotometrischen Messungen zu versuchen die letzte Stufe separat zu behandeln.

Für eine Einstufenreaktion 1. Ordnung kann k die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante z.B. ⁽¹⁰⁾ nach

$$(3) \quad k = \frac{1}{t_1 - t_2} \ln \frac{E_{t_2} - E_{t_2 + \delta}}{E_{t_1} - E_{t_1 + \delta}}$$

berechnet werden. Dabei sind E_{t_1} und E_{t_2} die nach beliebigen Reaktionszeiten t_1 und t_2 gemessenen Extinktionswerte der Reaktionslösung, $E_{t_1 + \delta}$ und $E_{t_2 + \delta}$ sind die um das Zeitintervall δ später gemessenen Extinktionswerte.

Berücksichtigt man nur Meßwerte $E_{t_1} < 0.160$ bei 480 m μ erhält man für k_3 konstante Werte, wie aus folgender Tabelle als Beispiel für 20.0°C zu ersehen ist. Die E_{t_1} -Werte wurden durch Interpolation aus den Meßwerten erhalten.

Tab. 5 Beispiel für die Berechnung von k_3 .

t_1 [h]	E_{t_1}	k_3 [h ⁻¹]
320	0.151 ₃	0.006 ₅
340	0.148 ₃	0.006 ₃
360	0.145 ₇	0.006 ₀
380	0.143 ₅	0.006 ₃
400	0.141 ₅	0.006 ₀

Als Mittelwert ergibt sich $k_3 = 0.006 \pm 0.0005$ [h⁻¹]
Bei Berücksichtigung von Meßwerten $E_{t_1} > 0.160$ treten Abweichungen auf, die bei steigendem E_{t_1} immer mehr zunehmen. Zu Zeiten t , die E-Werten > 0.160 entsprechen,

sind die Vorreaktionen noch nicht so weit abgelaufen, daß sie k_3 nicht mehr beeinflussen würden.

Berechnung des Extinktionskoeffizienten der Komponente C.

Mit Hilfe der nach Gleichung 3 berechneten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_3 läßt sich der Extinktionskoeffizient ϵ_C berechnen, unter der Voraussetzung, genau wie bei der Berechnung von k_3 , daß die letzte Stufe getrennt behandelt werden kann.

Für eine Einstufenreaktion 1. Ordnung erhält man für ϵ_C

$$(4) \quad \epsilon_C = \frac{1}{A_0} [\exp(k_3 t)(E_t - E_\infty) + E_\infty].$$

Darin bedeutet E_t die Extinktion zur Zeit t und E_∞ die Extinktion nach beendeter Reaktion.

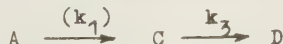
Die Mittelwerte aus 6 Einzelbestimmungen der Extinktionskoeffizienten ϵ_C für 480, 360 und 350 m μ ergeben sich zu

$$\begin{aligned}\epsilon_C 480 &= 24.8 \pm 0.2 \\ \epsilon_C 360 &= 22.1 \pm 0.1 \\ \epsilon_C 350 &= 14.1 \pm 0.4.\end{aligned}$$

Berechnung von k_1 und k_2 .

Versuche k_1 und k_2 analog der Berechnung von k_3 zu bestimmen, indem man die 1. bzw. 2. Stufe getrennt behandelt, führten nicht zum Ziel.

Zur Bestimmung von k_1 wurde deshalb mit Hilfe einer elektronischen Rechenmaschine ZUSE Z 23 zunächst unter Vernachlässigung der zweiten Stufe eine Kurve für den Extinktionsverlauf berechnet und durch Variation der unbekannten RGK k_1 den Meßergebnissen weitgehendst angepaßt. Für eine Zweistufenreaktion 1. Ordnung



gilt für die Extinktion

$$E = \epsilon_A[A] + \epsilon_C[C] + \epsilon_D[D].$$

Mit Hilfe der Methode, die im mathematischen Anhang angegeben ist, kommt man für den Extinktionsverlauf einer Zweistufenreaktion 1. Ordnung zu folgender Gleichung, wenn $[D] = [A_0] - [A] - [C]$ gesetzt wird:

$$(5) \quad E = [A_0] [(\epsilon_A - \epsilon_D) \exp(-k_1 t) + (\epsilon_C - \epsilon_D) \frac{k_1}{k_3 - k_1} (\exp(-k_1 t) - \exp(-k_3 t)) + \epsilon_D].$$

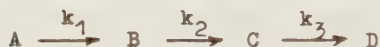
Setzt man die im Vorhergehenden berechneten Werte für k_3 und ϵ_C ein, läßt sich die nach Gl(5) berechnete Kurve durch Variation von k_1 den Meßergebnissen verhältnismäßig gut anpassen.

In Abb. 4 ist als Beispiel für 20.0°C und pH 1.00 eine nach Gl. (5) berechnete Kurve dargestellt, in die die zugehörigen Meßpunkte eingezeichnet sind. Es ist zu erkennen, daß für Zeiten $t < 80$ Stunden Abweichungen der berechneten Kurve von den Meßergebnissen auftreten, während für Zeiten $t > 80$ Stunden der Verlauf der berechneten Kurve sehr gut den Meßergebnissen angepasst werden konnte.

Eine Zusammenfassung der beiden Teilschritte für den Austausch des ersten Äthylendiamins ist also nicht zulässig.

Um auch für $t < 80$ Std. (bei 20.0°C) die berechnete Kurve den Meßergebnissen anpassen zu können, muß die Reaktion auf drei Stufen erweitert werden.

Nach der im mathematischen Anhang beschriebenen Methode erhält man für eine Reaktion



für den Extinktionsverlauf

Abb. 4 Extinktion gegen die Zeit
nach Gl. (5) berechnet
(• Meßwerte)

$\lambda = 480 \text{ m}\mu$
 $c = 0,01 \text{ m}$
 $pH = 1,00$
 $T = 20,0 \text{ }^\circ\text{C}$
 $\mu = 0,5$

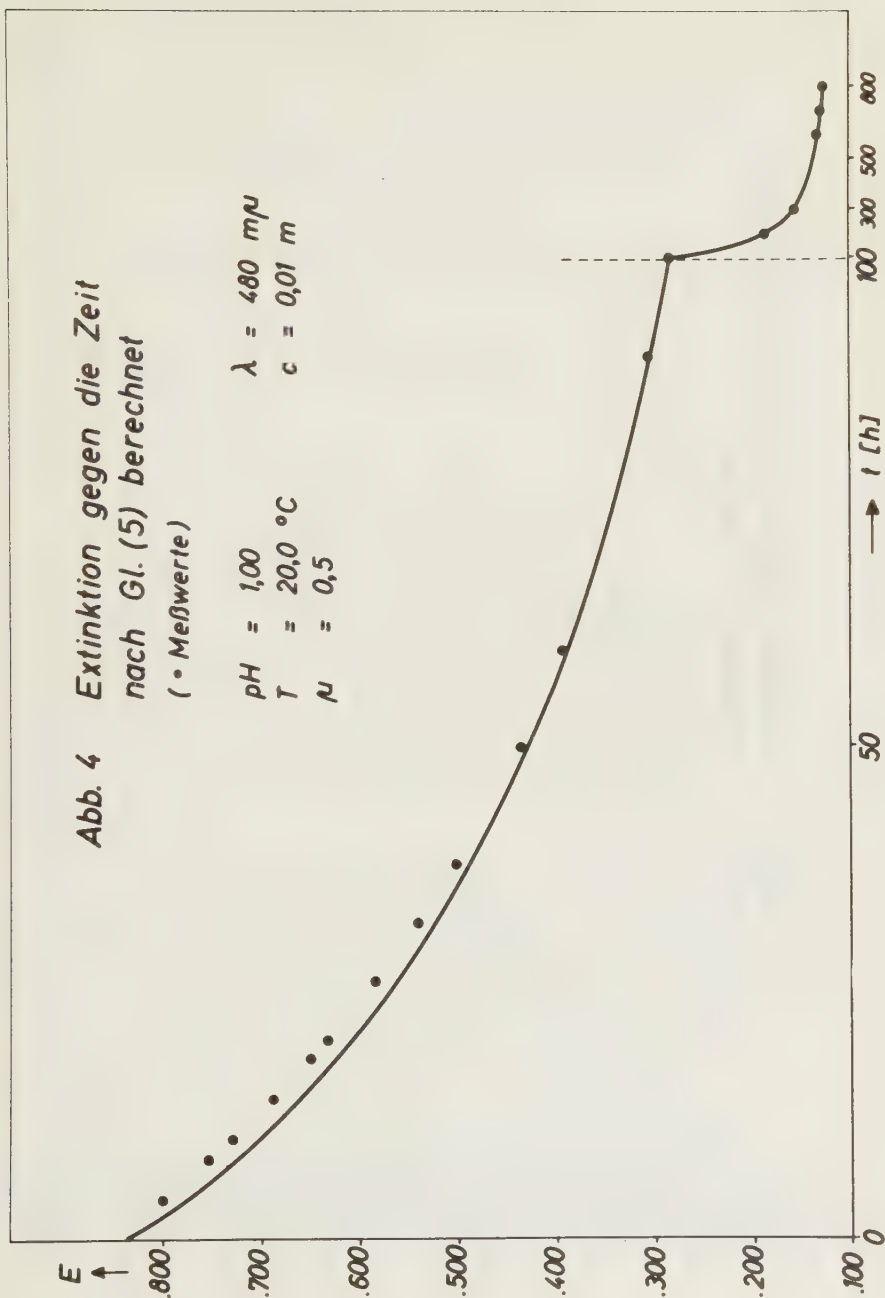
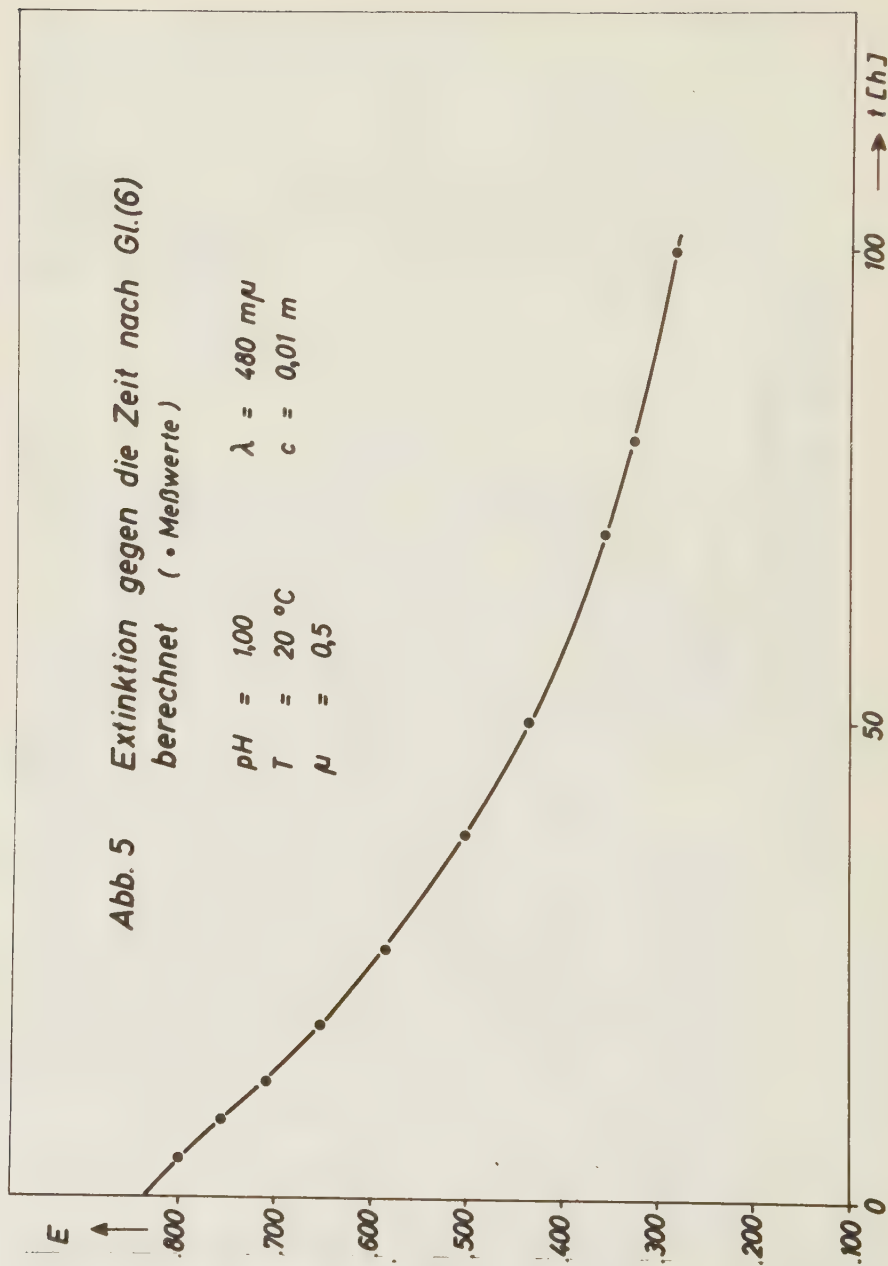


Abb. 5 Extinktion gegen die Zeit nach Gl.(6)
berechnet (• Meßwerte)

$pH = 1,00$
 $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$
 $\mu = 0,5$
 $\lambda = 480\text{ m}\mu$
 $c = 0,01\text{ m}$



$$\begin{aligned}
E = [A_o] & \left[(\epsilon_A - \epsilon_D) \exp(-k_1 t) \right. \\
& + (\epsilon_B - \epsilon_D) \frac{k_1}{k_2 - k_1} \left\{ \exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t) \right\} \\
& + (\epsilon_C - \epsilon_D) \frac{k_1 k_2}{X} \left\{ (k_3 - k_2) \exp(-k_1 t) + (k_1 - k_3) \exp(-k_2 t) \right. \\
& \left. \left. + (k_2 - k_1) \exp(-k_3 t) \right\} + \epsilon_D \right]
\end{aligned}$$

darin bedeutet

$$X = k_1 k_2 (k_2 - k_1) + k_1 k_3 (k_1 + k_3) + k_2 k_3 (k_3 - k_2).$$

k_2 wurde so gewählt, daß $\exp(-k_2 t)$ zur Zeit t , bei der keine Abweichungen der Meßergebnisse von der nach Gleichung (5) berechneten Kurve mehr auftraten, annähernd gleich Null ist, was gleichbedeutend damit ist, daß die Konzentration an B verschwindend klein ist. Das ist bei allen untersuchten pH-Werten und Temperaturen der Fall, wenn $k_2 \approx 3 \cdot k_1$ ist. Mit Hilfe der so bestimmten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der zweiten Stufe kann mit Gleichung (6) ϵ_B bestimmt werden.

In Tab. 6 sind die k_2 -Werte für 5 verschiedene Temperaturen angegeben. Der Fehler beträgt bei allen 5 Konstanten $\pm 20\%$. Es ist deshalb nicht sinnvoll k_2 für alle pH-Werte zu bestimmen, da die Abhängigkeit der R GK vom pH-Wert wesentlich kleiner ist als die Fehlergrenze mit der sie zu bestimmen sind.

Die in Tab. 7 angegebenen ϵ_B -Werte sind Mittelwerte von 6 Einzelausrechnungen, der Fehler beträgt wie bei $k_2 \pm 20\%$.

In Abb. 5 ist eine nach der vollständigen Formel (6) berechnete Extinktions-Zeit-Kurve mit den zugehörigen Meßwerten wiedergegeben. Man erkennt daraus, daß die Über-

einstimmung von berechneten und experimentell ermittelten Werten der Extinktion über den ganzen Zeitbereich gut ist. Die noch auftretenden Abweichungen liegen innerhalb der Fehlergrenze der Messung.

Tab. 6 Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_2 in Abhängigkeit von der Temperatur.

T °C	k_2 [h ⁻¹]
40	7.0
35	4.0
30	2.0
25	1.0
20	0.6

Tab. 7 Extinktionskoeffizienten der Zwischenverbindung B.

mu	ϵ_B
480	72
360	57
350	47

Gleichung (6) kann auch in die von JÖRGENSEN und BJERRUM⁽⁷⁾ benutzte Form

$$(7) E = a_0 + a_1 \exp(-k_1 t) + a_2 \exp(-k_2 t) + a_3 \exp(-k_3 t)$$

umgeformt werden. Die Koeffizienten a_0 , a_1 , a_2 und a_3 haben folgende Bedeutung:

$$(8) a_0 = [A_0] \epsilon_D;$$

$$(9) a_1 = [A_0] \left[\epsilon_A - \epsilon_D + \frac{k_1}{k_2 - k_1} (\epsilon_B - \epsilon_D) + \frac{k_1 k_2 (k_3 - k_2)}{X} (\epsilon_C - \epsilon_D) \right]$$

$$(10) a_2 = [A_0] \left[\frac{k_1}{k_2 - k_1} (\epsilon_D - \epsilon_B) + \frac{k_1 k_2 (k_1 - k_3)}{X} (\epsilon_C - \epsilon_D) \right]$$

$$(11) a_3 = [A_0] \frac{k_1 k_2 (k_2 - k_1)}{X} (\epsilon_C - \epsilon_D)$$

X ist aus Gleichung (6) zu entnehmen.

In Tab. 8 sind die Zahlenwerte der Koeffizienten für die hier untersuchte Reaktion angegeben.

Tab. 8 Koeffizienten a_0 , a_1 , a_2 und a_3 für die Darstellung der Meßergebnisse als Summe von drei e-Funktionen.

480 mμ	pH	T	a ₀	a ₁	a ₂	a ₃
0.30	40	0.126	0.559	-0.021	0.168	
	35	.126	.558	.022	.170	
	30	.126	.565	.027	.168	
	25	.126	.569	.032	.168	
	20	.126	.569	.037	.174	
0.52	40	0.126	0.558	-0.018	0.165	
	35	.126	.557	.018	.167	
	30	.126	.570	.023	.156	
	25	.126	.568	.025	.164	
	20	.126	.558	.025	.173	
1.00	40	0.126	0.556	-0.016	0.166	
	35	.126	.563	.016	.159	
	30	.126	.563	.019	.162	
	25	.126	.560	.020	.166	
	20	.126	.552	.018	.172	
1.43	40	0.126	0.554	-0.015	0.167	
	35	.126	.559	.016	.163	
	30	.126	.562	.018	.162	
	25	.126	.562	.020	.163	
	20	.126	.558	.017	.165	

3. Berechnung des Spektrums der Zwischenverbindung C.

Unter der bei der Bestimmung von k_3 gemachten Annahme, daß die dritte Stufe getrennt behandelt werden kann, läßt sich auch das gesamte Spektrum der Zwischenverbindung C berechnen. Zu dessen Berechnung werden folgende Meßwerte benötigt:

1) das Endspektrum

2) die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_3 3) Spektren der Reaktionslösung zu Zeiten t_1, t_2, t_3 usw.

($t_1, t_2, t_3, \dots$ müssen in dem Zeitintervall liegen,
in dem die dritte Stufe separat behandelt werden kann.)

Mit Hilfe der bereits in Abschn. III.2.2. angegebenen Gl. (4)

$$(4) \epsilon_C(\lambda) = \frac{1}{[A_0]} [\exp(k_3 t)(E_t(\lambda) - E_\infty(\lambda)) + E_\infty(\lambda)]$$

wurde der Extinktionskoeffizient ϵ_C für 35 verschiedene Wellenlängen berechnet. Die in Tab. 11 Abschn. III.2.4. angegebenen Werte sind Mittelwerte von 4 mit verschiedenem t berechneten $\epsilon_C(\lambda)$ -Werte. In Abb. 6 ist neben dem Spektrum des $[\text{Cr ox en}_2]^+$ und dem Endspektrum das Spektrum der Zwischenverbindung C graphisch dargestellt.

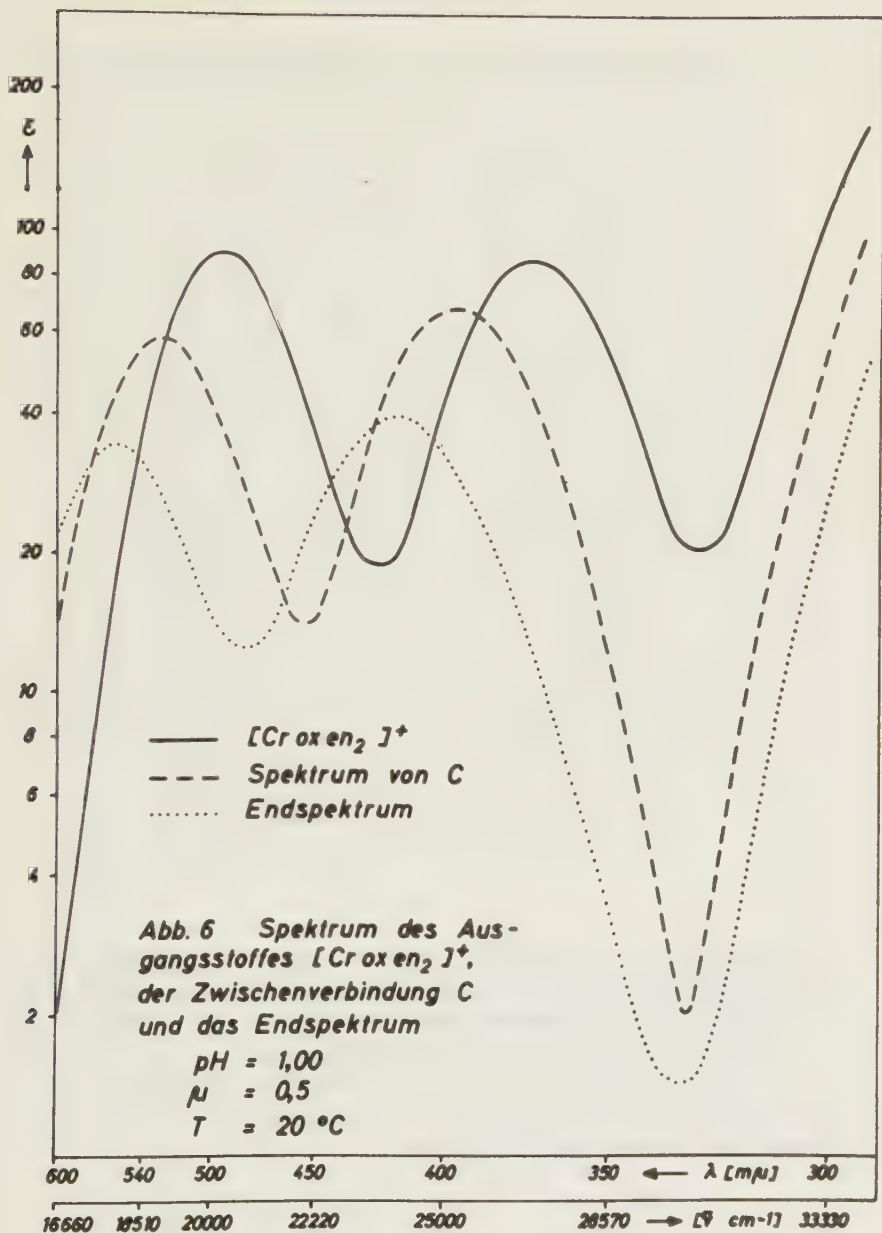
4. Zusammenstellung der berechneten RKG's und ϵ -Werte.

In den folgenden Tabellen sind die Ergebnisse der Berechnung der RKG's aus spektrophotometrischen Messungen k_1, k_2, k_3 und der Extinktionskoeffizienten der Zwischenverbindungen B und C zusammengestellt.

In einer weiteren Tabelle sind die ϵ -Werte des Endspektrums und zum Vergleich des von TAUSCH berechneten Spektrums des $[\text{Cr ox (H}_2\text{O)}_4]^+$ wiedergegeben.

Tab. 9 Extinktionskoeffizienten der 4 während der Reaktion auftretenden Verbindungen. ϵ_A und ϵ_D = Anfangs- und End-Extinktionskoeffizienten. ϵ_B und ϵ_C = berechnete Extinktionskoeffizienten der Zwischenverbindungen B und C.

	ϵ_A	ϵ_B	ϵ_C	ϵ_D
480 m μ	83.2 $\pm$ 0.1	72 $\pm$ 15	25.3 $\pm$ 0.2	12.8 $\pm$ 0.1
360 m μ	77.6 $\pm$ 0.1	57 $\pm$ 10	25.5 $\pm$ 0.1	6.9 $\pm$ 0.1
350 m μ	55.1 $\pm$ 0.1	47 $\pm$ 9	13.8 $\pm$ 0.4	3.7 $\pm$ 0.2



Tab. 10 Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_1 , k_2 , k_3 .

pH	T [°C]	k_1 [h ⁻¹]	k_2 [h ⁻¹]	k_3 [h ⁻¹]
0.30	40.0	0.292±0.015	7.0±1.5	0.078±0.003
	35.0	.179 .010	4.0 .7	.046 .002
	30.0	.107 .009	2.0 .4	.031 .001
	25.0	.065 .005	1.0 .2	.019 .001
	20.0	.047 .003	0.6 .1	.0130 .0007
0.52	40.0	0.247±0.012		0.064±0.003
	35.0	.150 .010		.037 .002
	30.0	.094 .008		.022 .001
	25.0	.054 .004		.0130 .0007
	20.0	.035 .002		.0080 .0006
1.00	40.0	0.222±0.012		0.058±0.002
	35.0	.133 .010		.032 .002
	30.0	.077 .006		.0190 .0009
	25.0	.040 .003		.0100 .0008
	20.0	.022 .002		.0060 .0005
1.43	40.0	0.222±0.012		0.058±0.002
	35.0	.132 .010		.032 .002
	30.0	.075 .006		.0180 .0009
	25.0	.040 .003		.0090 .0008
	20.0	.021 .002		.0050 .0005

Die in Tab. 10 angegebenen Werte für die aus Spektrophotometrischen Messungen ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_1 , k_2 und k_3 sind Mittelwerte der jeweils für 3 Wellenlängen bestimmten Konstanten.

k_2 ist mit einem Fehler von etwa 20 % behaftet, sodaß sich eine gesonderte Berechnung für alle vier pH-Werte wegen der geringen pH-Abhängigkeit der Reaktion erübrigt.

Tab. 11 ϵ_A = Spektrum des $[\text{Cr ox en}_2]^+$, pH 0.52, $\mu = 0.5$.
 ϵ_C = berechnetes Spektrum der Zwischenverbindung C.

μ	ϵ_A	ϵ_C	μ	ϵ_A	ϵ_C
650	0.4		440	26.3	19.1
640	0.4		430	19.3	30.7
630	0.6	1.0	420	18.6	45.3
620	0.7	3.3	410	26.0	58.6
610	1.1	6.9	400	42.3	66.6
600	1.9	13.0	390	62.7	66.7
590	3.3	20.5	380	80.7	57.2
580	5.6	28.1	370	87.0	42.0
570	9.4	35.5	360	77.6	25.5
560	15.7	43.2	350	55.1	13.0
550	24.6	50.1	340	32.8	5.4
540	36.8	55.0	330	20.5	2.2
530	52.1	57.4	320	23.0	7.2
520	67.6	56.8	310	49.0	21.6
510	81.2	51.7	300	113	54
500	89.5	44.4	290	179	114
490	88.9	35.4	280	268	
480	83.2	25.3	270	335	
470	68.9	19.3	260	337	
460	54.7	14.2	250	334	
450	39.2	14.4			

In Tab. 11 ist das Ausgangsspektrum, also das Spektrum des $[\text{Cr ox en}_2]^+$ -Ions in saurer Lösung und das nach Gl. (4) berechnete Spektrum der Zwischenverbindung C angegeben. Der Fehler in ϵ_A beträgt ± 0.1 . Der Fehler der berechneten ϵ -Werte beträgt im Mittel ± 0.4 .

Tab. 12 ϵ_D = Endspektrum beim pH 0.52, $\mu = 0.5$ ϵ_{ox} = von TAUSCH berechnetes Spektrum des $[\text{Cr ox} (\text{H}_2\text{O})_4]^+$

$m\mu$	ϵ_D	ϵ_{ox}	$m\mu$	ϵ_D	ϵ_{ox}
650	5.8		440	30.4	
640	8.0		430	36.6	36.6
630	10.6	10.6	420	39.2	
620	13.7		410	38.2	38.0
610	17.8	17.6	400	33.8	
600	22.0		390	26.7	26.6
590	25.9	25.9	380	18.6	
580	29.7		370	11.3	11.5
570	32.8	32.6	360	6.9	
560	34.2		350	3.7	2.7
550	33.8	33.3	340	1.7	
540	31.5		330	1.4	1.5
530	27.6	27.3	320	2.6	
520	23.2		310	8.6	9.1
510	18.3	18.2	300	20.8	
500	14.4		290	54	75
490	12.7	11.8	280	124	
480	12.4		270	198	242
470	13.7	13.3	260	249	
460	18.0		250	275	325
450	23.7	23.7			

In Tab. 12 sind die an Endlösungen der Aquotisierungsreaktion des $[\text{Cr ox en}_2]^+$ ermittelten Extinktionskoeffizienten von TAUSCH für das $[\text{Cr ox} (\text{H}_2\text{O})_4]^+$ berechneten Extinktionskoeffizienten gegenübergestellt. Der Fehler in ϵ_D beträgt ± 0.1 , den Fehler in ϵ_{ox} gibt TAUSCH im Mittel mit ± 0.4 an.

3. Berechnung der Aktivierungsenergie, der Aktionskonstante, der Aktivierungsentropie und der freien Aktivierungsenergie.

a. Aktivierungsenergie

Nach Arrhenius ist die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten durch

$$(12) \quad \ln k = \ln PZ - \frac{E'}{RT} \quad \text{gegeben,}$$

worin k die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante,

PZ die Aktionskonstante,

E' die Aktivierungsenergie

R die allgemeine Gaskonstante

und T die absolute Temperatur ist.

Die Aktivierungsenergie kann sowohl graphisch als auch rechnerisch bestimmt werden.

Graphisch ergibt sie sich aus der Steigung der Geraden, die man erhält, wenn man $\ln k$ bzw. $\log k$ gegen die reziproke Zeit aufträgt. Die entsprechenden Geraden für k_1 , k_2 und k_3 beim pH 1.00, die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten aus spektrophotometrischen Messungen und k_I und k_{II} , die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten aus den pH-Messungen, sind in Abb. 7 - 11, die daraus ermittelten Aktivierungsenergien sind in Tab. 13 und 14 wiedergegeben.

Die Aktivierungsenergie wird berechnet, indem man Gl (12) für jede der 5 Temperaturen ansetzt und jeweils zwei miteinander kombiniert.

Man erhält

$$(13) \quad E' = \frac{R [\ln k_{(1)} - \ln k_{(2)}]}{1/T_{(2)} - 1/T_{(1)}}$$

Es bedeuten $k_{(1)}$ und $k_{(2)}$ die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei den Temperaturen $T_{(1)}$ und $T_{(2)}$.

In Tab. 15 Spalte 1) sind die Mittelwerte aus den jeweils 10 möglichen Kombinationen für k_1 , k_2 , k_3 , k_I und k_{II}

angegeben.

Die Fehler resultieren aus den Fehlern der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten. Die Unsicherheiten in den Temperaturen wirken sich auf E praktisch nicht aus.

b. Aktionskonstanten

Die Aktionskonstante ist bei bekannter Aktivierungsenergie ebenfalls durch Gl. (12) bestimmt

$$(12a) \quad \ln PZ = \ln k + \frac{E'}{RT}.$$

In Tab. 15 Spalte 2) sind die Mittelwerte der Ergebnisse der jeweils fünf Bestimmungsgleichungen für PZ angegeben.

Die Fehler sind praktisch durch die Fehler der Aktivierungsenergien bestimmt. Sie liegen in der Größenordnung $+20 \cdot 10^x$, wenn x jeweils der Exponent ist, der in Tab. 15 angeführt ist.

c. Aktivierungsentropie

Nach der Theorie der absoluten Reaktionsgeschwindigkeiten (POLANYI, EYRING⁽¹²⁾) ist die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante

$$(14) \quad k = \frac{k' T}{h} K'.$$

Darin bedeutet k die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante,
 k' die Boltzmannkonstante,
 T die absolute Temperatur,
 h das Planck'sche Wirkungsquantum
 und K' die Gleichgewichtskonstante der Aktivierungsreaktion.

Die freie Aktivierungsenthalpie ist gegeben durch

$$(15) \quad \Delta G' = - RT \ln K' = \Delta H' - T \Delta S'.$$

Daraus ergibt sich für K'

$$(16) \quad K' = \exp\left(\frac{\Delta S'}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H'}{RT}\right).$$

Durch Einsetzen von (16) in (14) erhält man

$$(17) \quad k = \frac{k'T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S'}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H'}{RT}\right).$$

Nach Arrhenius gilt für k

$$(18) \quad k = PZ \exp\left(-\frac{E'}{RT}\right)$$

Man kann E' gleich $\Delta H'$ setzen und erhält

$$(19) \quad PZ = \frac{k'T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S'}{R}\right) \quad \text{und}$$

$$(20) \quad \Delta S' = R \left(\ln PZ - \ln \frac{k'T}{h} \right).$$

Die Aktivierungsentropien sind in Tab. 15 Spalte 3) für 20.0°C angegeben. Der Fehler liegt in der Größenordnung $\pm \frac{3.0}{1.0}$.

c. Freie Aktivierungsenthalpie

Die freie Aktivierungsenthalpie ist bestimmt durch

$$(21) \quad \Delta G' = \Delta H' - T\Delta S'.$$

Die berechneten Werte sind in Tab. 15 Spalte 4) angegeben. Für $\Delta H'$ wurden die Werte für E' aus Tab. 15 Spalte 1) eingesetzt.

Tab. 13 Aktivierungsenergie ermittelt aus Abb. 7 - 9

RGK [h^{-1}]	E [kcal.mol^{-1}]
k_1	21.0
k_2	22.2
k_3	20.4

Tab. 14 Aktivierungsenergie ermittelt aus Abb. 10 und 11.

RGK [h^{-1}]	E [kcal.mol^{-1}]
k_I	21.0
k_{II}	21.6

Tab. 15 Kinetische Daten der Aquotisierungsreaktion

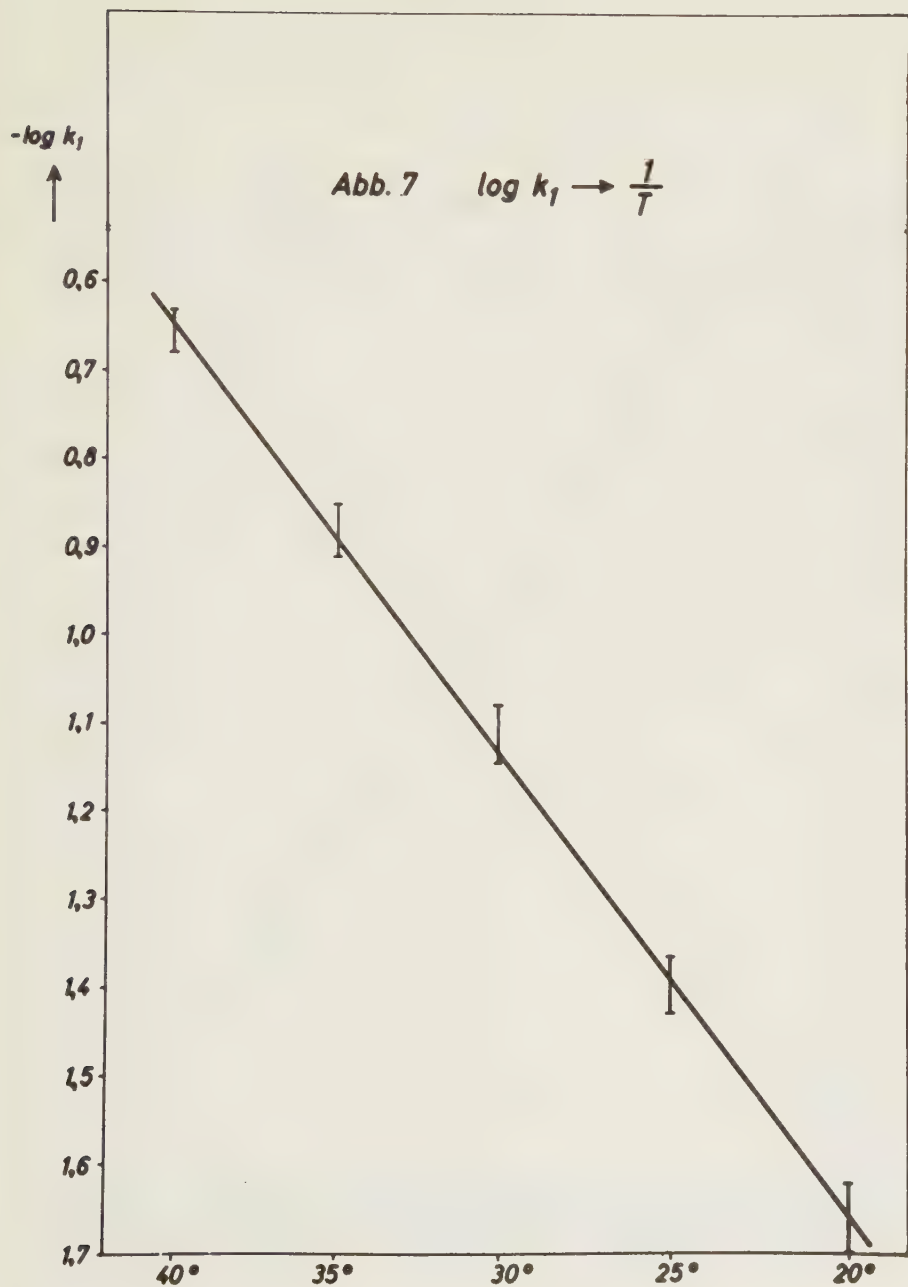
Spalte 1) Aktivierungsenergie nach (13) für pH 1.00
aus spektrophotometrischen bzw. aus
pH-Messungen berechnet.

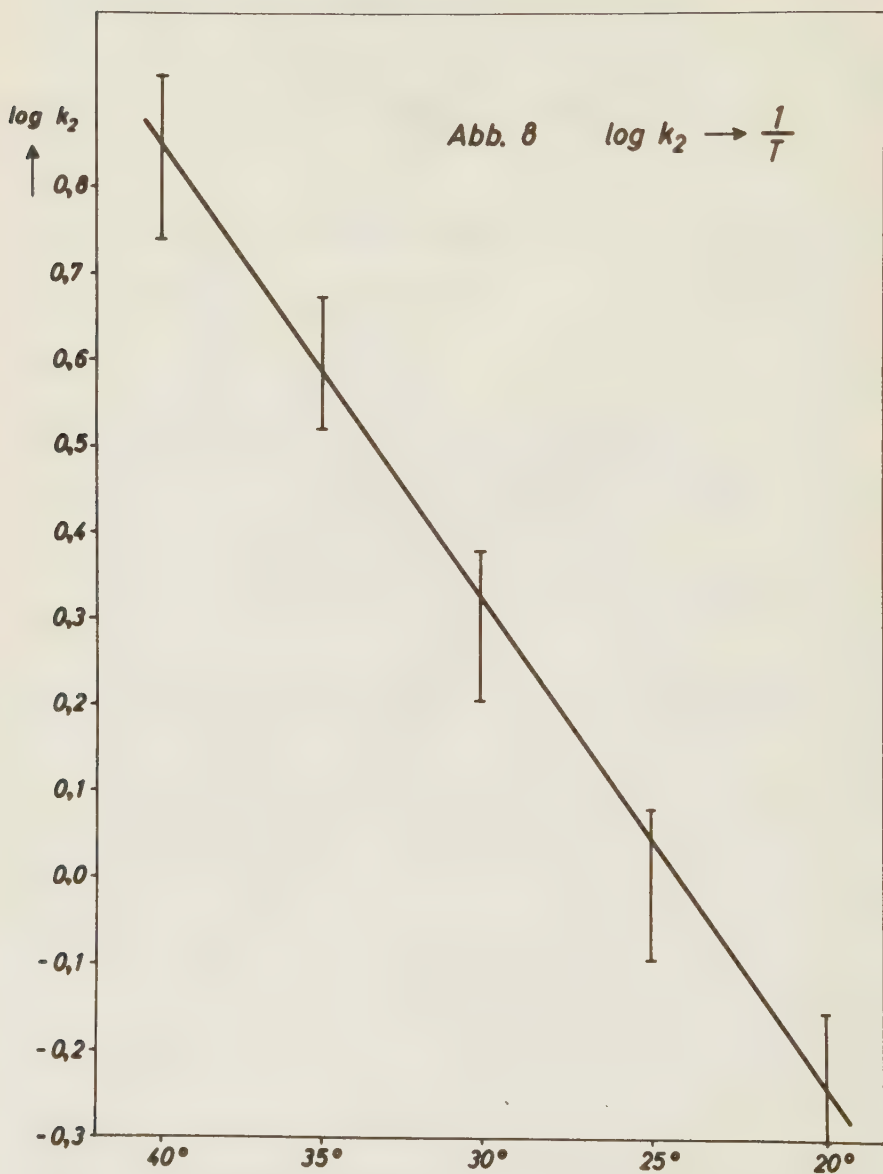
2) Aktionskonstante nach (12a)

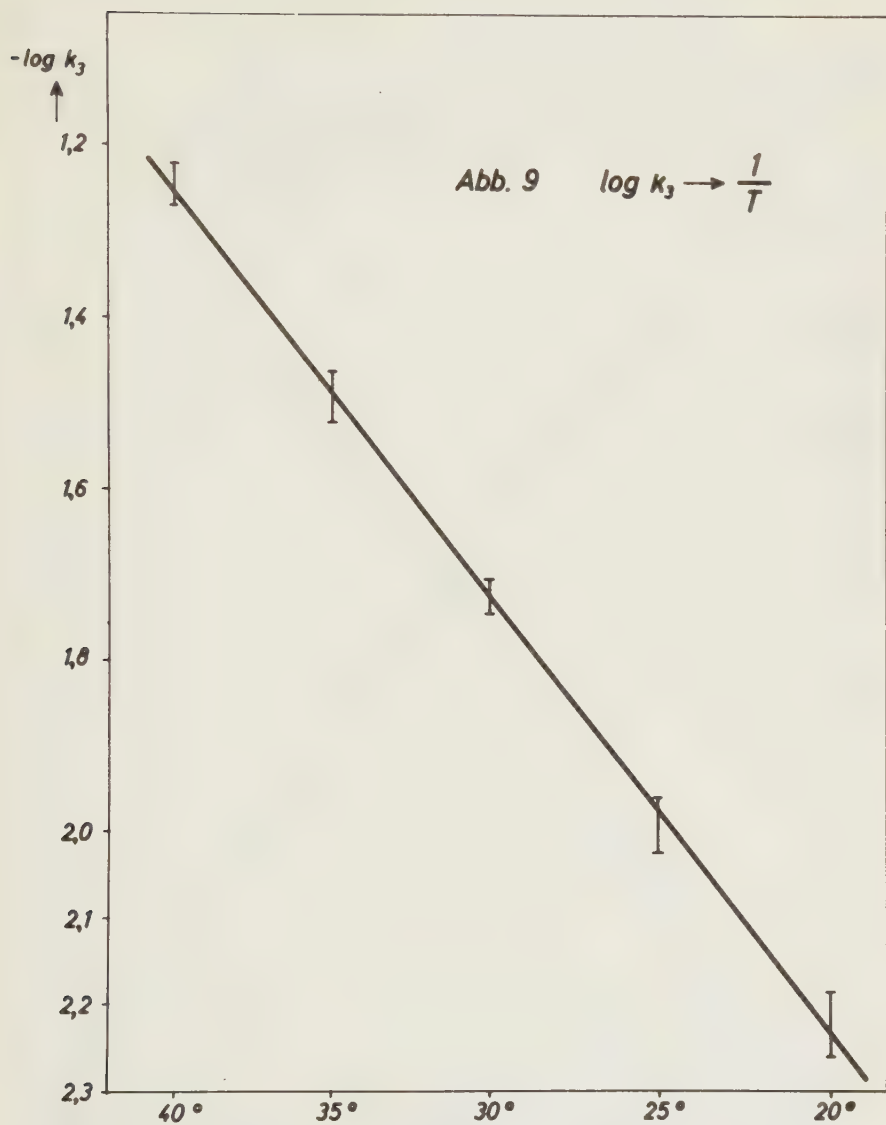
3) Aktivierungsentropie für 25°C nach (20)

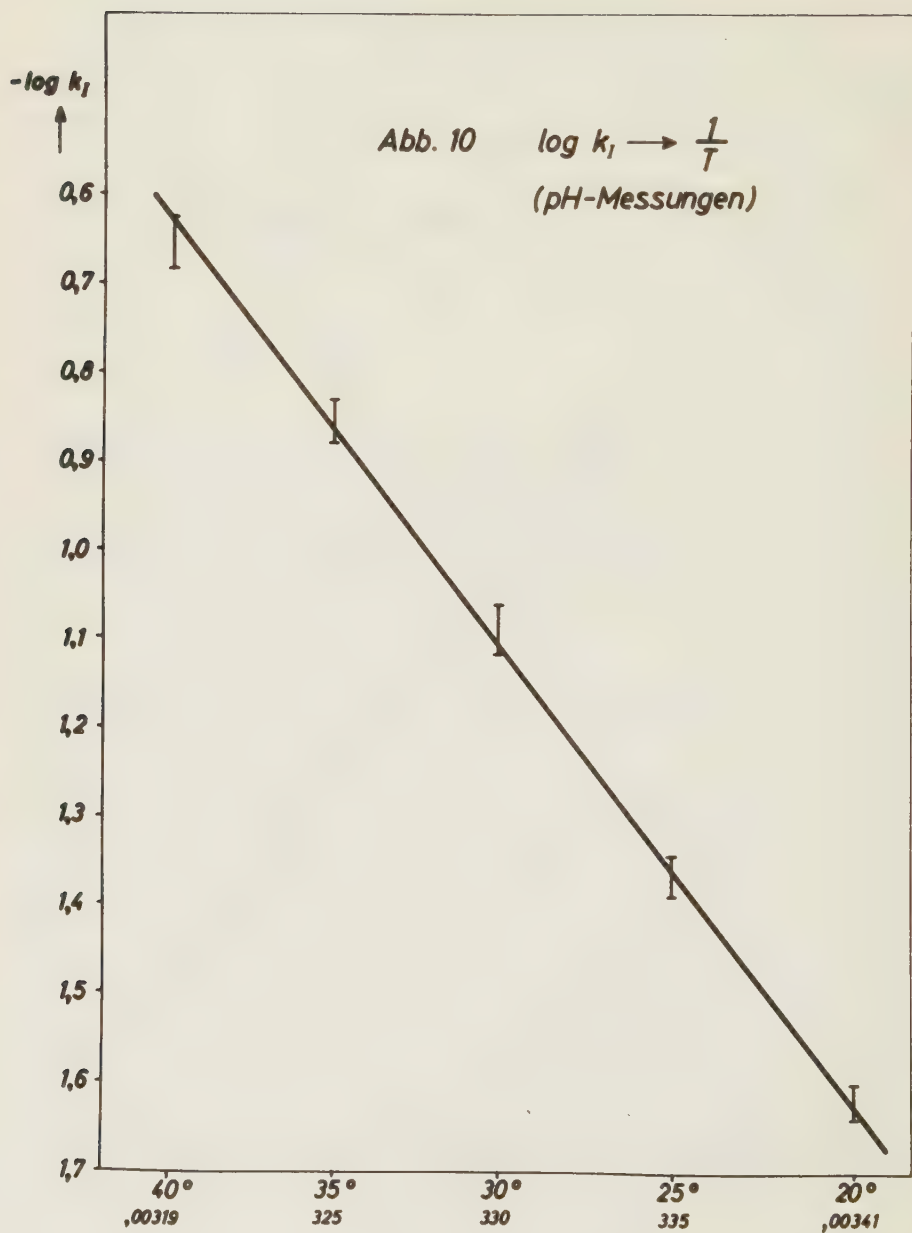
4) freie Aktivierungsenergie für 25°C nach (21)

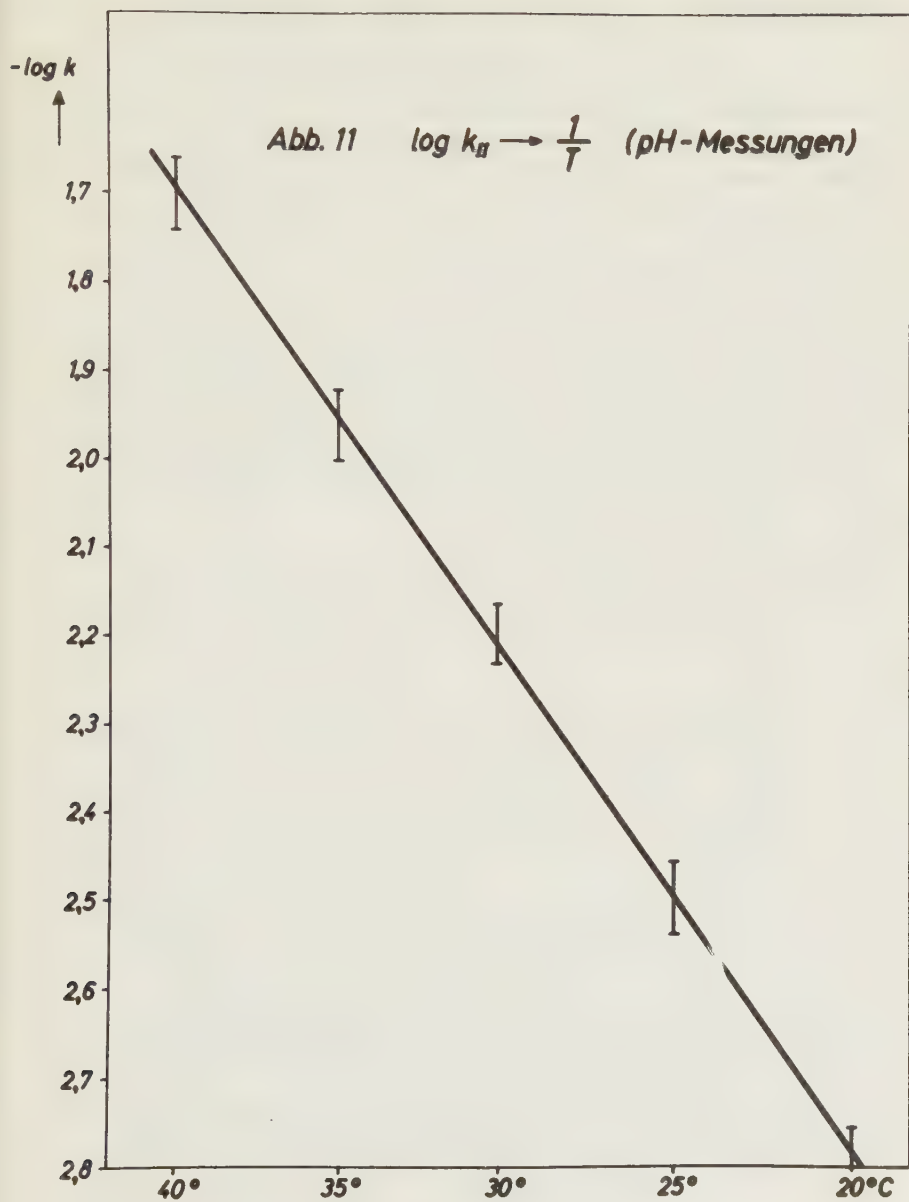
RGK	E [kcal.mol^{-1}]	PZ [h^{-1}]	$\Delta S'$ [Cl]	$\Delta G'$ [kcal.mol^{-1}]
k_1	21.2 ± 1.3	$1.4 \cdot 10^{14}$	-0.01	21.2
k_2	23.0 ± 3.2	$7.4 \cdot 10^{16}$	12.4	19.3
k_3	21.0 ± 1.0	$1.9 \cdot 10^{13}$	-4.9	22.3
k_I	20.4 ± 1.0	$1.4 \cdot 10^{13}$	-2.52	21.2
k_{II}	22.1 ± 1.8	$1.5 \cdot 10^{13}$	-2.01	22.7











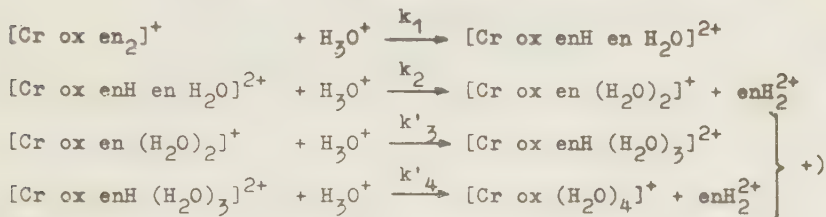
IV. DISKUSSION

Die qualitativen und quantitativen Untersuchungen haben ergeben, daß die Aquotisierungsreaktion des $[\text{Cr ox en}_2]^+$ -Ions bei Verfolgung der Lichtabsorption mit der Zeit durch eine Dreistufenreaktion 1. Ordnung beschrieben werden kann. Nach beendeter Reaktion liegt in Lösungen, die saurer als $\text{pH} = 1.00$ sind, als einziger im sichtbaren Spektralbereich absorbierender Bestandteil die Verbindung $[\text{Cr ox (H}_2\text{O)}_4]^+$ vor, wie nach der guten Übereinstimmung des Endspektrums mit dem von TAUSCH berechneten und gemessenen Spektrum des $[\text{Cr ox (H}_2\text{O)}_4]^+$ -Ions als sicher anzunehmen ist. Außerdem ist das Halbstufenpotential und der Diffusionsstrom einer 0.001 m Endlösung mit dem Halbstufenpotential bzw. Diffusionsstrom einer durch Ionenaustausch erhaltenen gleichkonzentrierten Lösung identisch, die lediglich die $[\text{Cr ox (H}_2\text{O)}_4]^+$ -Ionen enthält.

Über die Art der Zwischenverbindungen lassen sich keine durch exakte Meßergebnisse belegbare Aussagen machen.

Über Aquotisierungsreaktionen anderer Äthylendiamin- Cr(III) -Komplexe in saurer wässriger Lösung liegt bereits Untersuchungsmaterial vor. Danach werden diese Reaktionen als irreversible Konsekutivreaktionen 1. Ordnung betrachtet. Pro komplex gebundenes Äthylendiamin sind zwei Stufen anzunehmen. Bei der Aquotisierung des $[\text{Cr ox en}_2]^+$ -Ions werden zwei Äthylendiamin durch Wasser ersetzt. Es ist also sinnvoll für diese Reaktion einen Vierstufenmechanismus anzunehmen, bei dem als Zwischenprodukte $[\text{Cr ox en enH H}_2\text{O}]^{2+}$, $[\text{Cr ox en (H}_2\text{O)}_2]^+$ und $[\text{Cr ox enH (H}_2\text{O)}_3]^+$ auftreten können. Für die Zwischenprodukte besteht die Möglichkeit, daß diese z.T. sowohl in der cis- als auch in der trans-Form vorliegen. Bei der Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten war zu erkennen, daß die Meßgenauigkeit nicht ausreicht, um die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der 3. und 4. Stufe getrennt zu berechnen. Aus diesem Grunde ist es also auch nicht sinnvoll, auf die eventuelle Existenz von trans-cis-Gleichgewichten näher einzugehen.

Als Mechanismus der Aquotisierungsreaktion wird daher eine Vierstufenreaktion 1.Ordnung vorgeschlagen:



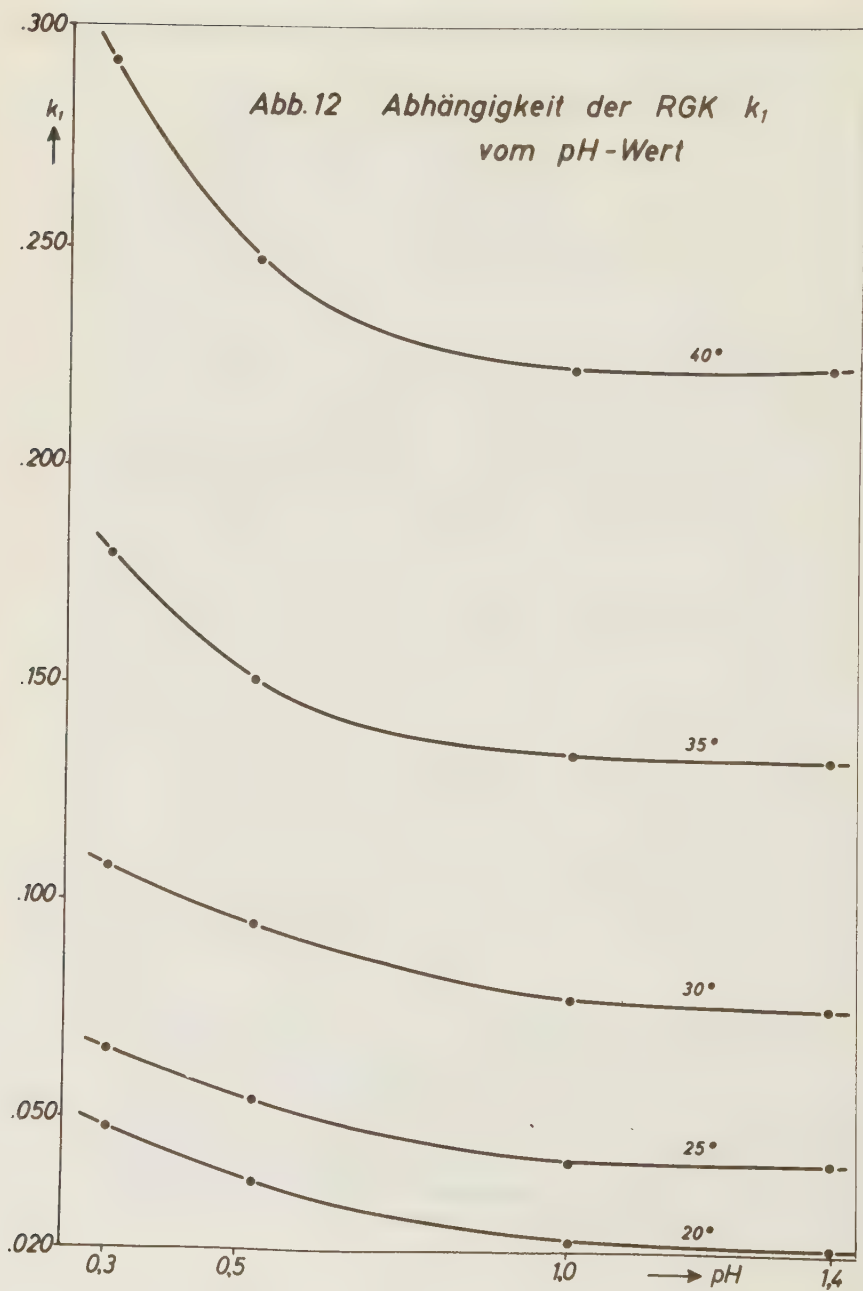
Im ersten Reaktionsschritt wird ein Chelatring geöffnet, das Äthylendiamin einseitig protoniert und die freie Koordinationsstelle durch Wasser besetzt. Als zweiter Schritt schließt sich die vollständige Loslösung des ersten Äthylendiamins mit anschließender Protonierung an, gleichzeitig wird ein weiteres Molekül Wasser in den Komplex eingebaut. Im dritten und vierten Schritt, die bei der Berechnung als ein einziger Schritt betrachtet wurden, wird das zweite Äthylendiamin in analoger Weise wie im ersten und zweiten Schritt im Komplex durch Wasser ersetzt. Auch hier tritt stufenweise Protonierung der Aminogruppen ein.

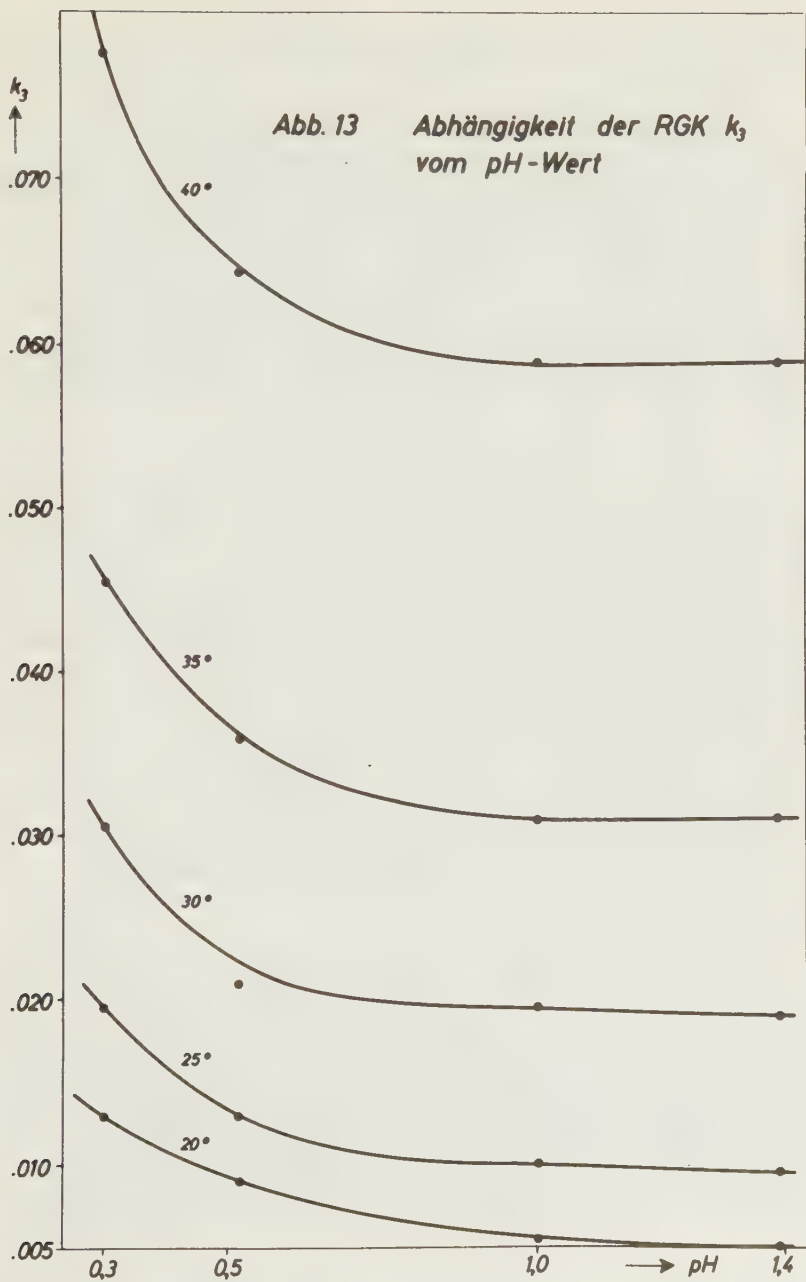
In Tab. 10 Abschn. III.2.4. sind die für 4 verschiedene pH-Werte und 5 Temperaturen berechneten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten zusammengestellt. Man erkennt daraus, daß die Aquotisierungsreaktion pH-abhängig ist. Für k_1 und k_3 ist die Abhängigkeit der RGK vom pH-Wert in Abb. 12 und 13 dargestellt. Wie schon in Abschnitt III.2.2. ausgeführt wurde, ist es wegen der relativ großen Fehler von k_2 nicht sinnvoll auch diese Konstante für alle 4 pH-Werte zu berechnen.

Ein einfacher Zusammenhang, in der Art daß die Wasserstoffionenkonzentration in der ersten oder zweiten Potenz in das Zeitgesetz eingeht, ist nicht gefunden worden.

+) Bei der Berechnung wurde der 3. und 4. Schritt wegen zu geringer Meßgenauigkeit zusammengefaßt. Die RGK k_3 (Abschn. III.2.2.) kommt nach oben vorgeschlagenen Mechanismus durch Überlagerung von k'_3 und k'_4 zustande.

Abb.12 Abhängigkeit der RGK k_1
vom pH-Wert





Es wird deshalb vorgeschlagen die pH-Abhängigkeit folgendermaßen zu erklären:

Wie eingehende Untersuchungen ergeben haben, ist der Komplex in neutralem oder schwach saurem Medium stabil, es tritt keine Aquotisierung ein. Mit steigender Wasserstoffionenkonzentration, etwa ab $[H^+] = 0.0001 \text{ mol.l}^{-1}$, wird das Äthylendiamin durch Wasser aus dem Komplex verdrängt, die RKG dieser Aquotisierungsreaktion wird mit sinkendem pH-Wert immer größer. In gleicher Weise ändert sich die Konzentration von freiem Amin einer wässrigen Äthylendiaminlösung. Die p_K -Werte für wässrige Äthylendiaminlösungen sind

$$p_{K_1} = 7.98 \quad p_{K_2} = 10.73.$$

In neutralem und alkalischen Medium liegt unprotoniertes Amin vor. Mit steigender Wasserstoffionenkonzentration nimmt die Konzentration des freienamins immer mehr ab und damit des protoniertenamins zu. Die Untersuchungsergebnisse lassen sich danach so deuten, daß die Bildung des Äthylendiaminkomplexes vom Vorhandensein unprotonierten Äthylendiamins abhängig ist. Im alkalischen und neutralem Medium liegt das durch Aquotisierung entstandene Äthylendiamin vollständig oder z.T. als freies Amin vor. Der Komplex kann sich also zurückbilden. Bei steigender Protonenkonzentration nimmt die Konzentration des freienamins immer mehr ab, die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Rückreaktion wird immer kleiner, bis man in ein pH-Gebiet kommt, wo eine Rückreaktion infolge vollständiger Protonierung desamins ausgeschlossen ist.

Wählt man als Anfangs-pH-Wert einen pH-Wert > 1.00 z.B. 1.43, so führt die Reaktion nicht zum vollständig aquotisierten Komplex. Die Endextinktionswerte, die dem $[Cr \text{ ox } (H_2O)_4]^+$ entsprechen, werden nicht erreicht, außerdem erhält man einen End-pH-Wert von 2.76. Diese Kriterien sprechen dafür, daß bei den vorliegenden Konzentrationsverhältnissen beim pH 2.76 sich ein Gleichgewicht einstellt zwischen $[Cr \text{ ox } (H_2O)_4]^+$ und nicht vollständig aquotisierten

(noch Äthylendiamin enthaltenden) Komplexionen.

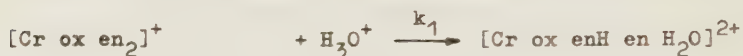
In analoger Weise lassen sich die Untersuchungsergebnisse der pH-Messungen erklären. k_I die RGK der ersten Stufe bei der Verfolgung der pH-Änderung stimmt mit k_1 der RGK der ersten Stufe bei Verfolgung der Änderung der Lichtabsorption überein. k_I wurde unter der Voraussetzung berechnet, daß 2 Mol Wasserstoffionen pro Stufe und Mol Umsatz verbraucht werden, was gleichbedeutend damit ist, daß der erste und zweite Schritt nach oben angegebenem Mechanismus zusammengefaßt sind. Die Meßergebnisse werden auch durch diesen vereinfachten Mechanismus gut beschrieben. Bei der Verfolgung der pH-Änderung ist die Meßgenauigkeit gegenüber spektrophotometrischen Messungen geringer. Im Gegensatz zum $[\text{Cr ox}_2 \text{ en}]^-$ -Ion⁽⁶⁾, in dem nur ein Äthylendiamin durch Wasser ersetzt wird, werden im $[\text{Cr ox en}_2]^+$ -Ion zwei Äthylendiamin durch Wasser ersetzt. Man ist also gezwungen bei der Verfolgung der Reaktion durch pH-Änderung als Ausgangs-pH-Wert einen niedrigeren als bei der Aquotisierung des $[\text{Cr ox}_2 \text{ en}]^-$ zu wählen, wenn die Reaktion möglichst bis zum vollständig aquotisierten Produkt führen soll, ohne daß die Reaktionslösung alkalisch wird. Infolge des logarithmischen Zusammenhangs von pH und $[\text{H}^+]$ ist also die Meßgenauigkeit bei der Aquotisierungsreaktion des $[\text{Cr ox en}_2]^+$ -Ions geringer als beim $[\text{Cr ox}_2 \text{ en}]^-$. Eine Aufspaltung in zwei Schritte beim Ersatz eines Äthylendiaminmoleküls gegen zwei Wasser ist infolge dessen nicht feststellbar.

k_{II} die RGK des zweiten Schrittes bei Verfolgung der pH-Änderung, die k_3 bzw. $k'_3 + k'_4$ bei der Verfolgung der Lichtabsorption entsprechen würde, ist kleiner als diese, wofür höchstwahrscheinlich wiederum die Meßmethode verantwortlich zu machen ist. Außerdem ist k_{II} und ebenso k_3 beim Anfangs-pH-Wert 1.43 aus Extinktionsmessungen nicht als echte Reaktionsgeschwindigkeitskonstante aufzufassen, da durch die pH-Abhängigkeit der Reaktion und der relativ großen pH-Änderungen im letzten Teil der Reaktion hier keine Konstanten vorliegen. Die berechneten Werte sind Mittel-

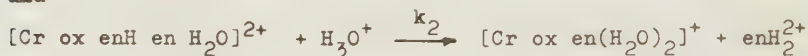
werte der im Verlauf der Reaktion immer kleiner werdenden Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten.

In Abschn. III.2.3. ist das Spektrum der Zwischenverbindung C berechnet worden. Da der dritte Schritt mit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_3 bei Verfolgung der Lichtabsorption sich aus zwei Schritten mit den RGK's k'_3 und k'_4 zusammensetzt, ist auch C keine einheitliche Verbindung. Die folgenden Gründe sprechen aber dafür, daß das berechnete Spektrum dem Spektrum des $[\text{Cr ox en}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ -Ions zumindest sehr nahe kommt.

Voraussetzung für die Berechnung des Spektrums war, daß nur Extinktionswerte Verwendung finden, die zu Zeiten bestimmt wurden, zu denen die Reaktionen



und



bereits beendet waren. Außerdem kann als sicher angenommen werden, daß der zweite Schritt bei der Ablösung eines Äthylendiamins (in diesem Fall der Schritt mit der RGK k'_4) wesentlich schneller verläuft, als die Öffnung eines sehr stabilen Chelatringes (der der RGK k'_3 entspricht). Da also die Lebensdauer der $[\text{Cr ox enH}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ -Ionen und damit ihre Konzentration in der Reaktionslösung, wesentlich geringer ist als die der $[\text{Cr ox en}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ - und $[\text{Cr ox}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ -Ionen, werden die berechneten Extinktionswerte

$$E = \epsilon_X c_X + \epsilon_Y c_Y$$

wenn $X = [\text{Cr ox en}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ und $Y = [\text{Cr ox enH}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ ist, im wesentlichen gleich $\epsilon_X c_X$ sein. Der geringe Beitrag der noch von $\epsilon_Y c_Y$ hinzukommt, bewirkt eine geringe Rotverschiebung des Spektrums.

Für die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte der bisher untersuchten Aquotisierungsreaktionen von Äthylendiamin-Cr(III)-Komplexen sind im Folgenden zum Vergleich die Aktivierungsenergien und PZ-Faktoren zusammengestellt. Wie zu ersehen ist, sind sowohl die Aktivierungsenergien als auch die PZ-Faktoren für die Reaktionen von Komplexen mit Oxalat als Ligand annähernd gleich. Aktivierungsenergien und PZ-Faktoren der Reaktionen von Komplexen, in denen nur Äthylendiamin und Wasser als Liganden enthalten sind, sind ebenfalls untereinander gleich. Eine Ausnahme bildet die Reaktion $[\text{Cr en} (\text{H}_2\text{O})_4]^{3+} \rightarrow [\text{Cr} (\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

		E [kcal, mol ⁻¹]	PZ [h ⁻¹]
$[\text{Cr en}_3]^{3+}$	$\rightarrow [\text{Cr en}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$	24.4	10^{15}
$[\text{Cr en}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$	$\rightarrow [\text{Cr en} (\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$	23.7	10^{15}
$[\text{Cr en} (\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$	$\rightarrow [\text{Cr} (\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	28.0	10^{18}
$[\text{Cr ox}_2 \text{ en}]^-$	$\rightarrow [\text{Cr ox}_2 (\text{H}_2\text{O})_2]^-$	19.5	10^{13}
$[\text{Cr ox en}_2]^+$	$\rightarrow [\text{Cr ox en} (\text{H}_2\text{O})_2]^+$	21.2	10^{14}
$[\text{Cr ox en} (\text{H}_2\text{O})_2]^+$	$\rightarrow [\text{Cr ox} (\text{H}_2\text{O})_4]^+$	21.0	10^{13}

V. LITERATUR

- 1) H.L.Schläfer u. O.Kling, Z.anorg.Chem. 287 (1956) 296
- 2) H.L.Schläfer u. O.Kling, J.Inorg. and Nucl.Chem. 8 (1958) 320
- 3) H.L.Schläfer u. H.Seidel, Z.physik.Chem. Neue Folge
16 (1958) 1
- 4) H.L.Schläfer u. R.Kollrack, Z.physik.Chem. Neue Folge
18 (1958) 348
- 5) H.L.Schläfer u. O.Kling, Z.physik.Chem. Neue Folge
16 (1958) 14
- 6) H.L.Schläfer, O.Kling, L.Mähler u. P.Opitz, Z.physik.Chem.
Neue Folge 24 (1960) 307
- 7) E.Jørgensen u. J.Bjerrum, Act.Chem.Scand. 13 (1959) 2075
- 8) W.Tausch, Dissertation, Frankfurt/Main 1961
- 9) A.Skrabal, Homogenkinetik, Verlag von Theodor Steinkopf,
Leipzig 1941, S. 190
- 10) R.Kollrack, Diplomarbeit, Frankfurt/Main 1958
- 11) J.Bjerrum, G.Schwarzenbach, L.G.Sillen, Stability Constants I
The Chemical Society, London 1957 S. 5
- 12) S.Glastone, Textbook of Physical Chemistry 2nd Ed., S. 1098 ff.
MacMillan and Co., London 1956
- 13) A.Werner, Ann. 405 (1914) 212
- 14) E.Bushra u. C.H.Johnson, J.Chem.Soc. 1943 (1939)
- 15) J.C.Bailar u. S.G.Jones, Inorg.Synthesis I, S. 37
New York 1939
- 16) S.W.Benson, The Foundations of Chemical Kinetics,
McGraw-Hill, New York 1960, S. 36

VI. ANHANG

1. Experimentelle Angaben

1. Präparation: $[\text{Cr ox en}_2] \text{ Cl H}_2\text{O}$ (13, 14)

M = 313.53

1) Darstellung von $[\text{Cr ox}_2 \text{ en}][\text{Cr ox en}_2]$ (15)

100 g $\text{K}_3[\text{Cr ox}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ werden mit 30%igem Äthylen-
diamin und 200 ml Wasser zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten
scheidet sich das purpurrote in Wasser unlösliche
 $[\text{Cr ox}_2 \text{ en}][\text{Cr ox en}_2]$ ab. Es wird mit reichlich Wasser
gewaschen.

2) Darstellung von $[\text{Cr ox en}_2] \text{ Cl H}_2\text{O}$

40 g $[\text{Cr ox}_2 \text{ en}][\text{Cr ox en}_2]$ werden mit 40 ml rauchender
Salzsäure zu einer Paste verrieben und dann 10 Minuten
gerührt. Nach Zugabe von 20 ml Äthylalkohol rührt man
weitere 5 Stunden. Anschließend wird nach nochmaliger Zu-
gabe von 20 ml Äthylalkohol abgesaugt und mit konz. Salz-
säure und Äthylalkohol gewaschen. Zum Umkristallisieren
(zweimal) löst man 7.2 g in 30 ml 60°C heißem Wasser und
läßt abkühlen.

Theoretische Analysenwerte:

Cr = 16.58 % N = 17.86 % Cl = 11.31 % ox = 28.07 %

 H_2O = 5.74 % C = 22.98 % H = 5.74 %

2. Analytik

Die Verbindung $[\text{Cr ox en}_2] \text{ Cl H}_2\text{O}$ wurde auf ihren Gehalt
an Chrom, Chlor, Oxalat und Wasser untersucht.

1) Cr-Bestimmung:

Etwa 100 mg Substanz werden in 100 ml destilliertem
Wasser gelöst und mit Schwefelsäure vorsichtig angesäuert.
Ein Überschuß an Schwefelsäure ist zu vermeiden. Nach Zugabe
von etwa 0.5 g Ammoniumperoxydifulfat wird in Gegenwart von
wenig Silbernitrat als Katalysator gekocht. Nach 25 Min.
ist die Oxydation beendet und das überschüssige Peroxy-

disulfat verkocht.

Anschließend wird mit $n/10$ Fe(II)sulfatlösung titriert. Als Indikator werden 5 Tropfen 0.01 m Diphenylaminlösung verwendet.

Theor.: 16.58 %, gefunden: 16.48, 16.56, 16.50 %.

2) Bestimmung von Chlor:

Das Chlor wurde nach der üblichen Methode aus salpetersaurer Lösung als Silbersalz gefällt und mit salpetersäurehaltigem Wasser gewaschen.

Theor.: 11.31 %, gefunden: 10.80, 11.20, 11.25 %.

3) Bestimmung von Oxalat:

Etwa 80 mg Substanz werden in 100 ml destilliertem Wasser gelöst und die Lösung bis zur alkalischen Reaktion mit KOH versetzt. Man kocht bis der Niederschlag sich zusammenballt. Dann wird auf einer Glasfritte G 4 filtriert, das Filtrat mit einem Überschuß von 10 ml konz. H_2SO_4 angesäuert, mit 25 ml $n/10$ Ce(IV)-sulfatlösung versetzt und bis zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit $n/10$ Fe(II)-sulfatlösung titriert. Als Indikator verwendet man 2 Tropfen einer 0.025 m Ferroinlösung, die erst gegen Ende der Titration zugegeben werden.

Theor.: 28.07 %, gefunden 27.95, 28.00, 27.98 %.

4) Bestimmung von Wasser:

Das Kristallwasser, welches locker gebunden ist, wird durch fünfstündiges Erhitzen auf $130^\circ C$ im Trockenschrank bestimmt. Einwaage etwa 50 mg.

Theor.: 5.74 %, gefunden 5.82, 5.83, 5.87 %.

2. Reaktionsmedien.

Da die Schwerlöslichkeit von $[\text{Cr ox en}_2] \text{ClO}_4$ die Verwendung eines Perchlorsäurepuffers verbietet, wurden als Reaktionsmedien Lösungen von Salzsäure (HCl p.a.Merk) in bidestilliertem Wasser verwendet, die durch Kaliumchlorid (KCl p.a.Merk) auf die Ionenstärke $\mu = 0.5$ gebracht wurden (Tab. 16).

Für qualitative Untersuchungen (s. Abschn. II.1.) wurden außerdem Pufferlösungen mit den in den Tabellen 17 und 18 angegebenen Zusammensetzungen benutzt.

Die pH-Werte wurden mit einem METROM-Präzisionspotentiometer E 353 und einer METROM-Glaselektroden-einstabkette Type EA 121 UX kontrolliert. Als Vergleichsstandard wurden MERK-Puffertitrisole Glykokoll/Salzsäure $\text{pH } 1.00 \pm 0.02$ und $\text{pH } 2.00 \pm 0.02$ verwendet.

Tab. 16 - 18 Zusammensetzung der für pH-Messungen und für spektrophotometrische Untersuchungen verwendeten Pufferlösungen.

Tab. 16 $\text{KCl/HCl-Puffer } \mu = 0.5$

pH	KCl g/l	HCl g/l
0.30	-	18.25
0.52	14.77	11.02
1.00	29.84	3.65
1.43	34.54	1.35

Tab. 17 $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ - Puffer $\text{pH} = 1.00 \pm 0.05$

μ	Na_2SO_4 g/l	H_2SO_4 g/l
0.5	37.35	4.90
1.0	91.12	4.92

Tab. 18 $\text{KCl/HCl} - \text{Puffer } \text{pH} = 1.00 \pm 0.05$

μ	KCl g/l	HCl g/l
0.5	29.84	3.65
1.0	67.14	3.72

4. PH-Messung

1. Meßmethode.

Die zeitliche Veränderung des pH-Wertes wurde mit einem METROM-Präzisionspotentiometer E 353 mit einer METROM-Glaselektrodeneinstabmeßkette EA 121 UX verfolgt. Zur kontinuierlichen Aufnahme der pH-Änderung wurde das Präzisionspotentiometer mit einem HARTMANN & BRAUN Punkt-schreiber versehen. Der Meßbereich des Schreibers wurde so eingestellt, daß der pH-Bereich 1.4 - 2.7 die ganze Papierbreite einnahm. Damit das Asymmetriepotential der Glaselektrode über längere Zeiträume einen konstanten Wert hat, erwies es sich als sinnvoll, die Glaselektrode vor Beginn der Messung etwa vier Stunden in einer Lösung von ungefähr dem gleichen pH-Wert wie der zu Messende aufzubewahren. Nach dieser Zeit nahm das Asymmetriepotential, welches laufend kontrolliert wurde, konstante Werte an. Während einer Meßreihe wurde die Kontrolle in Abständen von einer Stunde wiederholt. Eine Nacheichung war nach oben angegebener Vorbehandlung nur alle 6 - 8 Stunden notwendig.

Im pH-Bereich von 1.4 - 1.6 wurde als Vergleichsstandard ein MERK-Puffertitrisol pH 1.00 ± 0.02 , im Bereich pH 1.6 - 2.5 ein MERK-Puffertitrisol pH 2.00 ± 0.02 und im Bereich pH 2.5 - 3.0 ein Puffertitrisol pH 3.00 ± 0.02 verwendet. Die zu messende Reaktionslösung befand sich in einem thermostatisierbaren etwa 70 ml fassenden Mantelgefäß. Die Temperaturkonstanz betrug $\pm 0.1^\circ\text{C}$.

2. Meßergebnisse.

In den folgenden Tabellen sind die Meßergebnisse der pH-messungen angegeben. In Spalte pH_{ber} sind die berechneten Werte enthalten, in der Tab. für 40° der Konzentrationsverlauf als Beispiel für die 3 an der Reaktion beteiligten Stoffe. Abb. 14 enthält die Änderung des pH-Wertes mit der Zeit (40°C). Die eingetragenen + sind die nach (2) berechneten Werte. In Abb. 15 ist der pH-t-Kurvenverlauf für alle 5 Temperaturen wiedergegeben.

Abb. 14 Änderung des pH-Wertes mit der Zeit

 $T = 40^{\circ}\text{C}$ $\mu = 0,5$

Anfangs - pH - Wert: 1,43

• Meßwerte

x berechnete Werte

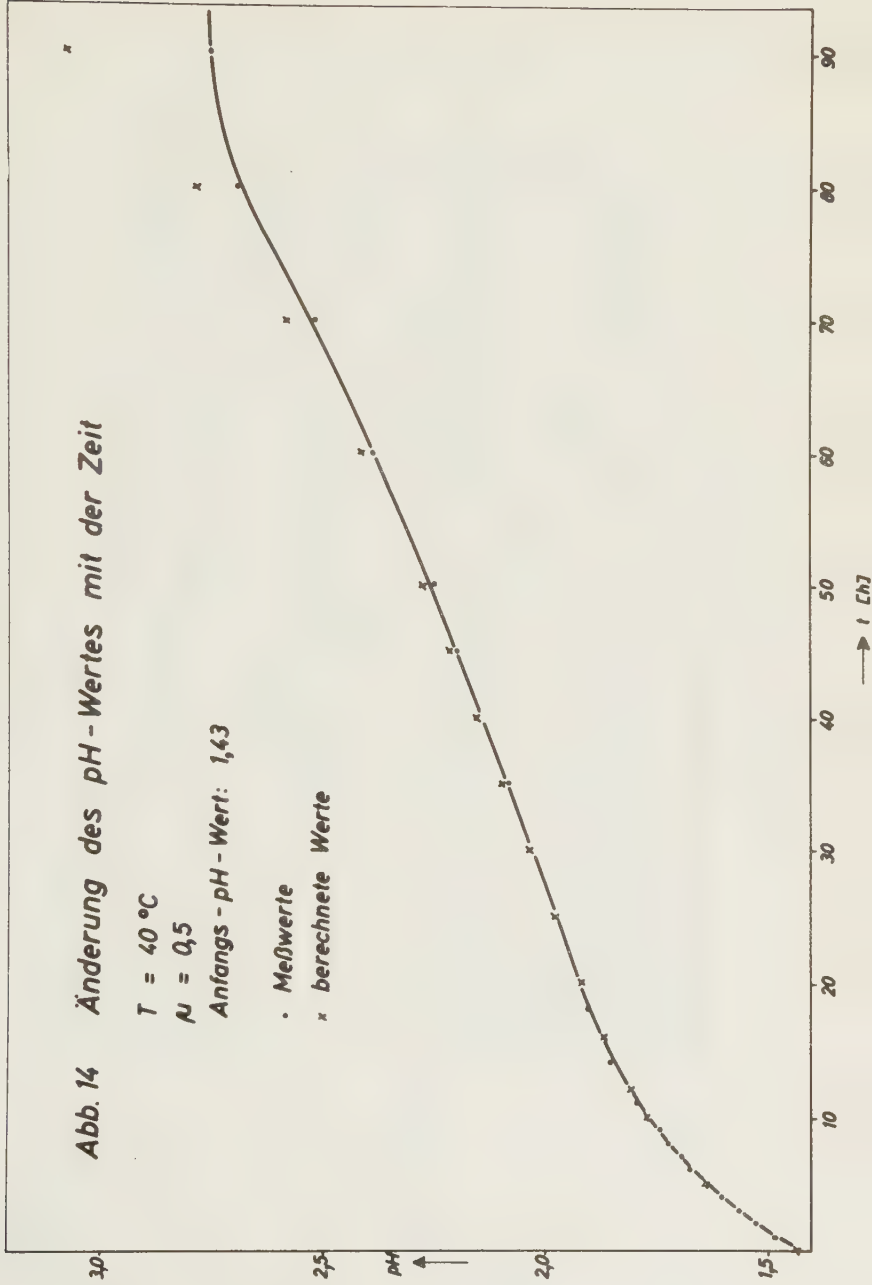
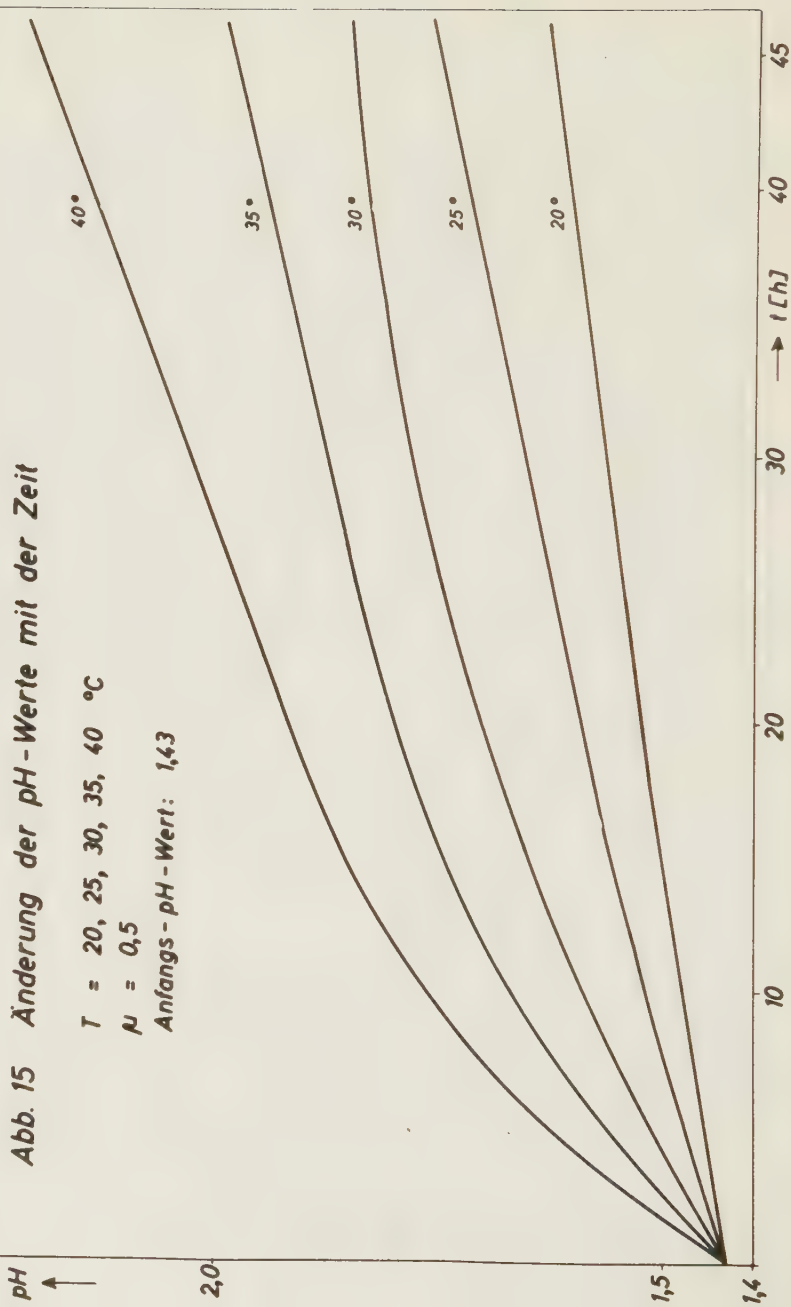


Abb. 15 Änderung der pH-Werte mit der Zeit

 $T = 20, 25, 30, 35, 40 \text{ } ^\circ\text{C}$
 $\mu = 0,5$

Anfangs - pH - Wert: 1,43



Tab. 19 Anfangs-pH-Wert 1.43, $\mu = 0.5$, $T = 40.0^\circ\text{C}$.

t	pH _{gem.}	pH _{ber.}	c _A	c _B	c _C
0	1.43	1.430	0.01000	0.00000	0.00000
1	1.48	1.479	.00803	.00195	.00002
2	1.52	1.524	.00644	.00348	.00008
3	1.56	1.565	.00517	.00467	.00016
4	1.60	1.603	.00415	.00559	.00026
5	1.64	1.636	.00333	.00629	.00038
6	1.67	1.667	.00267	.00682	.00051
7	1.69	1.695	.00214	.00720	.00065
8	1.72	1.720	.00172	.00748	.00080
9	1.74	1.743	.00138	.00767	.00095
10	1.77	1.764	.00111	.00779	.00110
11	1.79	1.784	.00089	.00785	.00126
12	1.81	1.802	.00071	.00787	.00142
14	1.85	1.834	.00046	.00781	.00173
16	1.87	1.863	.00030	.00766	.00204
18	1.90	1.890	.00019	.00746	.00234
20	1.92	1.915	.00012	.00724	.00264
25	1.97	1.974	.00004	.00663	.00333
30	2.03	2.031	.00001	.00602	.00396
35	2.08	2.090	.00000	.00546	.00454
40	2.15	2.149		.00494	.00506
45	2.20	2.211		.00447	.00553
50	2.25	2.276		.00405	.00595
60	2.39	2.417		.00331	.00669
70	2.52	2.581		.00271	.00729
80	2.69	2.785		.00222	.00778
90	2.75	3.078		.00182	.00818
100	2.76	3.751		.00149	.00851

Tab. 20 Anfangs-pH-Wert 1.43, $\mu = 0.5$.

T = 30°C			T = 35°C		
t	pH _{gem.}	pH _{ber.}	t	pH _{gem.}	pH _{ber.}
0	1.43	1.430	0	1.43	1.430
1	1.45	1.449	1	1.46	1.461
2	1.47	1.467	2	1.49	1.491
3	1.48	1.485	3	1.52	1.520
4	1.50	1.502	5	1.57	1.571
6	1.53	1.535	6	1.59	1.595
8	1.57	1.565	8	1.64	1.637
10	1.59	1.593	10	1.67	1.675
12	1.62	1.619	12	1.71	1.707
14	1.64	1.643	15	1.75	1.749
16	1.66	1.665	20	1.80	1.803
20	1.71	1.704	21	1.81	1.810
24	1.74	1.737	22	1.82	1.819
28	1.77	1.766	24	1.84	1.841
30	1.78	1.779	28	1.87	1.873
35	1.81	1.811	30	1.88	1.883
40	1.83	1.833	35	1.92	1.917
45	1.85	1.854	40	1.95	1.949
50	1.87	1.877	50	2.00	2.011
60	1.90	1.915	60	2.05	2.075
70	1.93	1.952	70	2.12	2.140
80	1.97	1.987	80	2.20	2.207
90	2.00	2.023	100	2.35	2.351
100	2.04	2.059	120	2.49	2.523
120	2.12	2.133	150	2.70	2.864
150	2.24	2.251			
200	2.43	2.476			
220	2.50	2.583			
250	2.62	2.775			
280	2.73	3.041			
300	2.76	3.328			

Tab. 21 Anfangs-pH-Wert 1.43, $\mu = 0.5$

T = 20°C			T = 25°C		
t	pH _{gem.}	pH _{ber.}	t	pH _{gem.}	pH _{ber.}
0	1.43	1.430	0	1.43	1.430
1	1.44	1.435	1	1.44	1.439
2	1.44	1.441	2	1.45	1.449
4	1.45	1.451	3	1.46	1.459
6	1.46	1.462	4	1.47	1.468
8	1.47	1.473	6	1.48	1.487
10	1.48	1.483	8	1.50	1.504
14	1.50	1.503	10	1.52	1.522
20	1.53	1.531	14	1.55	1.554
25	1.55	1.554	15	1.56	1.562
30	1.57	1.575	16	1.57	1.569
35	1.59	1.595	18	1.58	1.584
40	1.61	1.613	20	1.60	1.598
45	1.63	1.631	25	1.63	1.630
50	1.65	1.648	28	1.65	1.648
60	1.68	1.679	30	1.66	1.660
70	1.71	1.706	35	1.69	1.686
100	1.77	1.771	37	1.70	1.696
150	1.85	1.848	40	1.71	1.710
200	1.90	1.905	44	1.72	1.727
250	1.94	1.957	50	1.74	1.751
300	2.00	1.999	60	1.77	1.784
350	2.04	2.060	70	1.80	1.813
400	2.09	2.112	80	1.83	1.838
500	2.20	2.223	90	1.86	1.861
600	2.30	2.343	100	1.88	1.881
700	2.39	2.477	150	1.95	1.975
			200	2.01	2.066
			250	2.10	2.161
			300	2.19	2.262
			450	2.52	2.635

VI.1.5. SPEKTROPHOTOMETRISCHE MESSUNGEN

1. Meßmethode

Alle spektrophotometrischen Messungen wurden mit einem ZEISS-Spektrophotometer PMQ II mit Doppelmonochromator MM 12 und temperierbarem Küvettenhalter durchgeführt. Zur Verfolgung der Reaktion wurden Messungen der zeitlichen Änderung der Lichtabsorption bei 3 Wellenlängen (480, 360, 350 mμ) vorgenommen. Die Proben wurden 2 Minuten vor jeder Messung von dem Reaktionsgefäß in auf 20.0°C temperierbare Küvetten überführt. Nach Temperatúrausgleich wurde die Extinktion bestimmt. Die angegebenen Werte sind Mittelwerte von je 9 Einzelmessungen.

Das Spektrum des $[\text{Cr ox en}_2]^+$ wurde durch Extinktionsmessungen bei 70 verschiedenen Wellenlängen im Bereich von 700 - 350 mμ in einem KCl/HCl-Puffer beim pH 1.00 und der Ionenstärke $\mu = 0.5$ bei 20.0°C ermittelt. Die Lösung wurde alle 10 Minuten erneuert, um Meßfehler, bedingt durch die bereits einsetzende Aquotisierung der Substanz, weitgehendst auszuschließen.

Zur Bestimmung des Spektrums des $[\text{Cr ox (H}_2\text{O)}_4]^+$ wurden die Extinktionswerte einer ausreagierten Lösung in einem KCl/HCl-Puffer mit pH 1.00 und $\mu = 0.5$ bei 20.0°C gemessen. Auch hier und ebenfalls bei der Bestimmung des $[\text{Cr ox en}_2]^+$ -Spektrums, sind die Extinktionswerte aus 9 Einzelmessungen gemittelt.

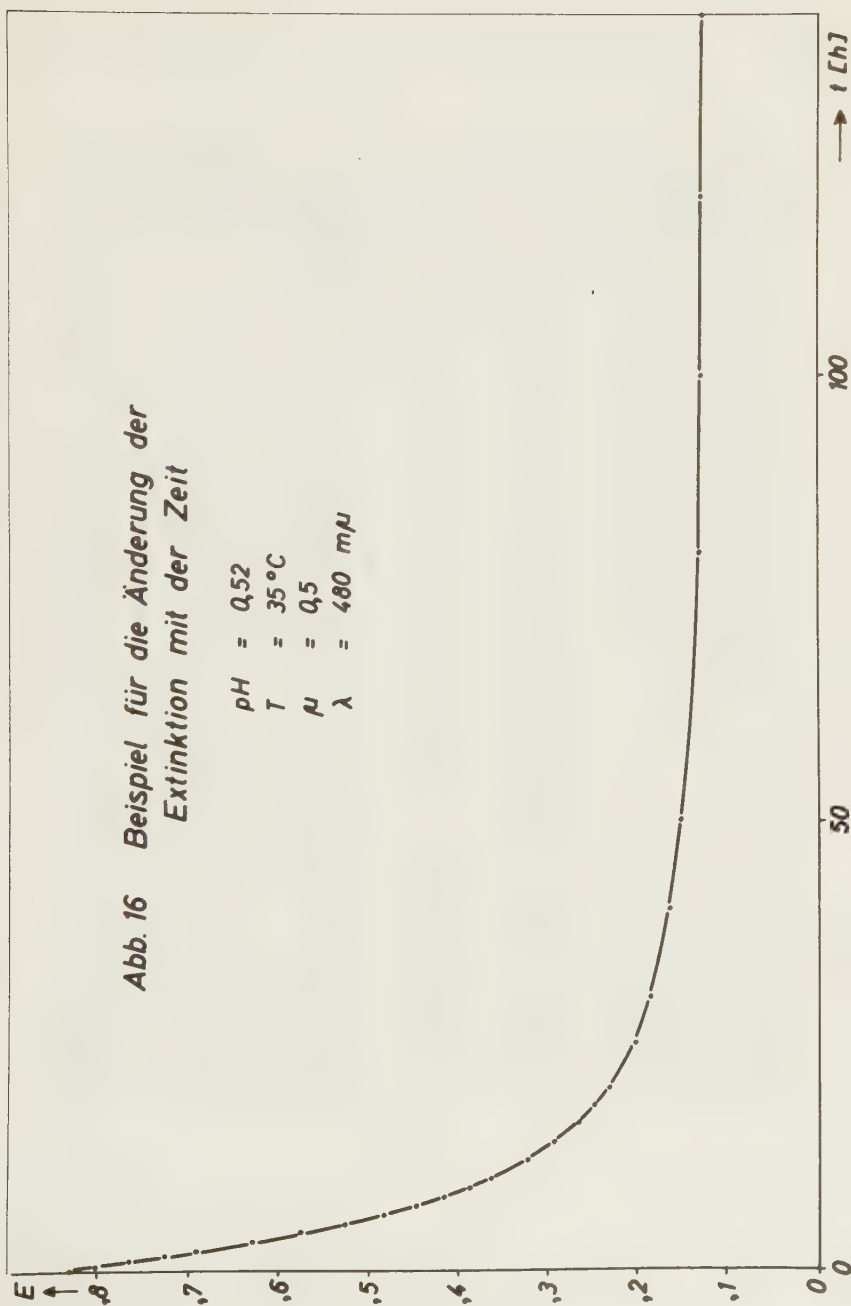
2. Meßergebnisse

In den folgenden Tabellen sind für 3 Wellenlängen die Extinktionswerte angegeben, die man bei der Aquotisierung einer 0.01 M Lösung mit den pH-Werten 0.30, 0.52, 1.00 und 1.43 bei jeweils 5 Temperaturen (20.0, 25.0, 30.0, 35.0, 40.0°) erhält. Die Werte sind Mittelwerte aus 3 Meßreihen. Der Fehler beträgt ± 0.001 Extinktionseinheiten.

In der Spalte E_{ber} sind die entsprechenden nach Gl. (6) auf 4 Stellen berechneten Extinktionswerte angeführt.

Abb. 16 Beispiel für die Änderung der
Extinktion mit der Zeit

$pH = 9,52$
 $T = 35^{\circ}C$
 $\mu = 0,5$
 $\lambda = 480 \text{ m}\mu$



Tab. pH = 0.3, μ = 0.5, T = 40.0°C

t	480 m μ		360 m μ		350 m μ	
	E _{gem.}	E _{ber.}	E _{gem.}	E _{ber.}	E _{gem.}	E _{ber.}
0.0	0.832	0.8320	0.776	0.7760	0.551	0.5510
0.5	.769	.7688	.713	.7134	.507	.5073
1.0	.697	.6969	.646	.6464	.457	.4575
1.5	.634	.6338	.587	.5873	.414	.4135
2.0	.579	.5787	.535	.5354	.375	.3749
2.5	.530	.5307	.490	.4898	.341	.3411
3.0	.489	.4887	.450	.4497	.311	.3114
3.5	.452	.4520	.414	.4144	.285	.2852
4.0	.419	.4198	.383	.3832	.262	.2622
4.5	.391	.3915	.355	.3557	.242	.2418
5.0	.366	.3667	.330	.3313	.224	.2238
6.0	.325	.3256	.290	.2903	.194	.1937
8.0	.267	.2681	.231	.2317	.152	.1510
10.0	.231	.2317	.192	.1932	.123	.1232
12.0	.207	.2077	.166	.1669	.104	.1044
14.0	.191	.1910	.147	.1480	.091	.0911
16.0	.179	.1789	.133	.1339	.081	.0813
18.0	.169	.1698	.123	.1230	.074	.0737
20.0	.163	.1626	.114	.1143	.068	.0678
25.0	.151	.1501	.098	.0989	.057	.0573
30.0	.143	.1422	.089	.0890	.051	.0506
40.0	.133	.1334	.078	.0781	.042	.0432
50.0	.129	.1294	.075	.0731	.039	.0398
60.0	.127	.1275	.070	.0709	.038	.0383
70.0	.126	.1267	.069	.0699	.037	.0376
80.0	.126	.1263	.069	.0694	.037	.0373
90.0	.126	.1261	.069	.0692	.037	.0371
100.0	.126	.1261	.069	.0691	.037	.0371

Tab. pH = 0.3, μ = 0.5, T = 35.0°C

t	480 m μ		360 m μ		350 m μ	
	E _{gem.}	E _{ber.}	E _{gem.}	E _{ber.}	E _{gem.}	E _{ber.}
0.0	0.832	0.8320	0.776	0.7760	0.551	0.5510
0.5	.800	.7990	.740	.7408	.527	.5281
1.0	.754	.7537	.697	.6974	.495	.4966
1.5	.711	.7100	.654	.6559	.465	.4661
2.0	.669	.6696	.616	.6175	.436	.4379
3.0	.598	.5983	.548	.5495	.386	.3877
4.0	.537	.5379	.490	.4917	.343	.3449
5.0	.486	.4867	.442	.4426	.307	.3084
6.0	.442	.4432	.400	.4006	.277	.2772
7.0	.405	.4062	.363	.3647	.250	.2504
8.0	.375	.3746	.333	.3338	.228	.2274
9.0	.347	.3476	.306	.3073	.208	.2076
10.0	.323	.3244	.283	.2844	.191	.1905
12.0	.288	.2872	.248	.2472	.163	.1627
14.0	.259	.2592	.217	.2188	.141	.1417
16.0	.238	.2379	.296	.1968	.125	.1254
18.0	.221	.2214	.179	.1794	.112	.1126
20.0	.209	.2084	.165	.1654	.101	.1025
25.0	.186	.1855	.140	.1402	.084	.0845
30.0	.172	.1709	.123	.1234	.071	.0728
40.0	.154	.1532	.102	.1022	.057	.0587
50.0	.143	.1429	.088	.0898	.050	.0505
80.0	.129	.1302	.073	.0742	.040	.0404
100.0	.127	.1277	.071	.0711	.037	.0383
120.0	.126	.1267	.069	.0698	.037	.0375
150.0	.126	.1262	.069	.0692	.037	.0371
170.0	.126	.1261	.069	.0691	.037	.0371
180.0	.126	.1260	.069	.0691	.037	.0370

Tab. $\text{pH} = 0.3$, $\mu = 0.5$, $T = 30.0^\circ\text{C}$

t	480 m μ		360 m μ		350 m μ	
	$E_{\text{gem.}}$	$E_{\text{ber.}}$	$E_{\text{gem.}}$	$E_{\text{ber.}}$	$E_{\text{gem.}}$	$E_{\text{ber.}}$
0.0	0.832	0.8320	0.776	0.7760	0.551	0.5510
1.0	.792	.7922	.737	.7368	.522	.5218
2.0	.738	.7382	.688	.6886	.482	.4825
3.0	.687	.6870	.643	.6430	.445	.4452
4.0	.640	.6405	.601	.6012	.411	.4113
6.0	.560	.5602	.527	.5279	.353	.3531
8.0	.495	.4945	.465	.4666	.306	.3056
10.0	.441	.4405	.414	.4152	.265	.2666
12.0	.396	.3960	.371	.3719	.235	.2346
14.0	.359	.3592	.335	.3353	.209	.2081
16.0	.328	.3287	.304	.3044	.186	.1862
18.0	.303	.3033	.277	.2780	.167	.1679
20.0	.282	.2820	.254	.2555	.153	.1526
25.0	.242	.2423	.211	.2120	.124	.1239
30.0	.214	.2157	.180	.1814	.104	.1045
35.0	.198	.1971	.158	.1593	.091	.0909
40.0	.182	.1837	.142	.1428	.080	.0809
50.0	.164	.1659	.121	.1201	.066	.0674
60.0	.153	.1545	.105	.1054	.058	.0587
70.0	.143	.1467	.095	.0954	.051	.0527
80.0	.140	.1412	.089	.0883	.047	.0485
90.0	.136	.1372	.084	.0832	.043	.0454
100.0	.134	.1343	.079	.0794	.041	.0431
120.0	.131	.1305	.074	.0747	.038	.0403
140.0	.129	.1285	.072	.0721	.037	.0388
180.0	.128	.1267	.070	.0699	.037	.0375
220.0	.127	.1262	.069	.0693	.037	.0371
300.0	.126	.1260	.069	.0690	.037	.0370

Tab. $\text{pH} = 0.3$, $\mu = 0.5$, $T = 25.0^\circ\text{C}$

t	480 $\mu\mu$		360 $\mu\mu$		350 $\mu\mu$	
	$E_{\text{gem.}}$	$E_{\text{ber.}}$	$E_{\text{gem.}}$	$E_{\text{ber.}}$	$E_{\text{gem.}}$	$E_{\text{ber.}}$
0.0	0.832	0.8320	0.776	0.7760	0.551	0.5510
2.0	.787	.7867	.729	.7291	.514	.5151
4.0	.756	.7562	.672	.6722	.466	.4677
6.0	.669	.6689	.619	.6192	.423	.4241
8.0	.618	.6177	.570	.5715	.384	.3855
10.0	.572	.5720	.528	.5286	.350	.3516
12.0	.531	.5313	.490	.4901	.320	.3217
14.0	.495	.4948	.455	.4556	.294	.2953
16.0	.461	.4623	.425	.4245	.270	.2721
20.0	.408	.4070	.371	.3712	.231	.2334
26.0	.343	.3436	.310	.3091	.188	.1900
30.0	.310	.3113	.277	.2768	.167	.1683
35.0	.278	.2791	.245	.2442	.146	.1470
40.0	.253	.2540	.220	.2182	.130	.1305
50.0	.217	.2184	.182	.1802	.107	.1070
60.0	.194	.1953	.154	.1544	.092	.0913
70.0	.178	.1795	.136	.1362	.081	.0801
80.0	.167	.1683	.123	.1228	.072	.0718
90.0	.158	.1600	.113	.1126	.066	.0654
100.0	.151	.1536	.105	.1046	.060	.0603
150.0	.135	.1366	.083	.0827	.045	.0459
200.0	.130	.1302	.074	.0744	.039	.0404
250.0	.127	.1277	.070	.0712	.038	.0383
300.0	.126	.1267	.069	.0699	.037	.0375
350.0	.126	.1263	.069	.0693	.037	.0372
400.0	.126	.1261	.069	.0691	.037	.0371
450.0	.126	.1260	.069	.0691	.037	.0370
500.0	.126	.1260	.069	.0690	.037	.0370

Tab. $\text{pH} = 0.3$, $\mu = 0.5$, $T = 20.0^\circ\text{C}$

t	480 mμ		360 mμ		350 mμ	
	$E_{\text{gem.}}$	$E_{\text{ber.}}$	$E_{\text{gem.}}$	$E_{\text{ber.}}$	$E_{\text{gem.}}$	$E_{\text{ber.}}$
0.0	0.832	0.8320	0.776	0.7760	0.551	0.5510
2.0	.806	.8057	.744	.7436	.530	.5311
4.0	.766	.7654	.700	.7009	.500	.5010
6.0	.724	.7235	.651	.6580	.468	.4699
8.0	.683	.6834	.618	.6176	.439	.4403
10.0	.646	.6460	.580	.5801	.411	.4128
12.0	.611	.6114	.545	.5457	.386	.3876
14.0	.578	.5794	.514	.5141	.363	.3643
16.0	.549	.5499	.485	.4851	.343	.3430
18.0	.522	.5227	.458	.4585	.323	.3234
20.0	.496	.4976	.434	.4340	.306	.3054
26.0	.432	.4330	.372	.3717	.259	.2594
32.0	.382	.3819	.322	.3229	.224	.2234
38.0	.340	.3411	.285	.2844	.195	.1949
44.0	.309	.3085	.254	.2538	.173	.1722
50.0	.283	.2822	.229	.2291	.154	.1539
60.0	.249	.2488	.198	.1978	.131	.1306
70.0	.224	.2247	.174	.1750	.114	.1136
80.0	.205	.2069	.158	.1579	.101	.1008
100.0	.183	.1828	.134	.1340	.084	.0830
120.0	.166	.1677	.118	.1180	.072	.0712
140.0	.156	.1574	.107	.1067	.064	.0629
160.0	.149	.1500	.098	.0982	.052	.0568
180.0	.144	.1445	.090	.0917	.052	.0522
200.0	.140	.1405	.085	.0867	.047	.0487
300.0	.129	.1301	.073	.0742	.039	.0402
600.0	.126	.1261	.069	.0691	.037	.0371
800.0	.126	.1260	.068	.0690	.038	.0370

Tab. $\text{pH} = 0.52$, $\mu = 0.5$, $T = 40.0^{\circ}\text{C}$

t	480 mμ		360 mμ		350 mμ	
	$E_{\text{gem.}}$	$E_{\text{ber.}}$	$E_{\text{gem.}}$	$E_{\text{ber.}}$	$E_{\text{gem.}}$	$E_{\text{ber.}}$
0.0	0.832	0.8320	0.776	0.7760	0.551	0.5510
0.5	.778	.7780	.722	.7218	.515	.5148
1.0	.716	.7155	.663	.6628	.473	.4726
1.5	.659	.6595	.610	.6099	.435	.4346
2.0	.610	.6096	.563	.5627	.401	.4006
2.5	.565	.5651	.520	.5205	.370	.3700
3.0	.526	.5255	.483	.4827	.343	.3426
3.5	.490	.4902	.449	.4489	.318	.3180
4.0	.459	.4586	.418	.4186	.296	.2959
4.5	.430	.4304	.390	.3914	.276	.2760
5.0	.405	.4052	.365	.3669	.258	.2580
6.0	.362	.3263	.324	.3251	.227	.2272
8.0	.299	.2996	.261	.2632	.181	.1811
10.0	.256	.2579	.220	.2209	.149	.1496
12.0	.228	.2294	.191	.1912	.127	.1273
14.0	.208	.2092	.169	.1697	.111	.1110
16.0	.194	.1945	.154	.1534	.099	.0989
18.0	.183	.1834	.141	.1408	.089	.0894
20.0	.174	.1747	.131	.1307	.083	.0819
25.0	.159	.1595	.112	.1124	.068	.0685
30.0	.149	.1497	.100	.1002	.060	.0596
40.0	.138	.1382	.085	.0855	.049	.0489
50.0	.132	.1324	.077	.0778	.044	.0433
60.0	.129	.1293	.074	.0737	.041	.0404
70.0	.128	.1277	.072	.0715	.039	.0388
80.0	.128	.1269	.070	.0703	.038	.0380
90.0	.127	.1265	.069	.0697	.037	.0375
100.0	.127	.1262	.069	.0694	.037	.0373

Tab. pH = 0.52, μ = 0.5, T = 35.0°C

t	480 m μ		360 m μ		350 m μ	
	E _{gem.}	E _{ber.}	E _{gem.}	E _{ber.}	E _{gem.}	E _{ber.}
0.0	0.832	0.8320	0.776	0.7760	0.551	0.5510
0.5	.804	.8044	.746	.7460	.532	.5324
1.0	.766	.7662	.709	.7085	.507	.5067
1.5	.729	.7288	.672	.6723	.482	.4815
2.0	.694	.6938	.638	.6384	.458	.4578
3.0	.631	.6306	.577	.5774	.415	.4148
4.0	.575	.5756	.524	.5243	.377	.3771
5.0	.527	.5277	.478	.4781	.344	.3440
6.0	.486	.4859	.438	.4378	.315	.3149
7.0	.449	.4494	.403	.4026	.289	.2892
8.0	.418	.4175	.372	.3717	.267	.2666
9.0	.389	.3896	.345	.3447	.247	.2467
10.0	.365	.3651	.321	.3209	.229	.2290
12.0	.325	.3246	.282	.2815	.200	.1994
14.0	.292	.2930	.252	.2505	.176	.1759
16.0	.267	.2682	.226	.2259	.157	.1571
18.0	.247	.2484	.207	.2062	.142	.1418
20.0	.232	.2326	.191	.1901	.128	.1294
25.0	.204	.2045	.162	.1609	.107	.1066
30.0	.187	.1864	.143	.1412	.090	.0913
40.0	.165	.1646	.117	.1164	.071	.0723
50.0	.152	.1519	.101	.1011	.060	.0608
80.0	.134	.1343	.079	.0795	.044	.0447
100.0	.129	.1299	.073	.0740	.040	.0407
120.0	.126	.1279	.070	.0714	.038	.0388
150.0	.126	.1266	.069	.0698	.037	.0376
170.0	.126	.1263	.069	.0694	.037	.0373
180.0	.126	.1262	.069	.0693	.037	.0372

Tab. pH = 0.52, μ = 0.5, T = 30.0°C

t	480 m μ		360 m μ		350 m μ	
	E _{gem.}	E _{ber.}	E _{gem.}	E _{ber.}	E _{gem.}	E _{ber.}
0.0	0.832	0.8320	0.776	0.7760	0.551	0.5510
1.0	.798	.7980	.739	.7386	.527	.5269
2.0	.751	.7513	.693	.6927	.494	.4939
3.0	.706	.7065	.649	.6491	.462	.4623
4.0	.664	.6652	.609	.6089	.433	.4330
6.0	.592	.5925	.539	.5385	.382	.3815
8.0	.531	.5314	.479	.4793	.338	.3380
10.0	.479	.4799	.429	.4295	.301	.3012
12.0	.435	.4364	.386	.3874	.271	.2701
14.0	.399	.3997	.351	.3518	.244	.2436
16.0	.367	.3685	.320	.3215	.222	.2211
18.0	.341	.3420	.294	.2957	.202	.2019
20.0	.318	.3194	.273	.2736	.184	.1853
25.0	.275	.2759	.230	.2309	.153	.1534
30.0	.245	.2458	.200	.2007	.131	.1309
35.0	.225	.2244	.177	.1788	.114	.1145
40.0	.209	.2086	.162	.1622	.102	.1023
50.0	.187	.1872	.139	.1390	.085	.0854
60.0	.173	.1733	.123	.1233	.074	.0743
70.0	.163	.1635	.112	.1119	.066	.0662
80.0	.156	.1560	.103	.1031	.060	.0602
90.0	.150	.1502	.096	.0962	.054	.0555
100.0	.146	.1456	.091	.0908	.051	.0518
120.0	.139	.1388	.082	.0830	.046	.0464
140.0	.134	.1344	.078	.0780	.044	.0431
180.0	.129	.1296	.073	.0727	.040	.0395
220.0	.128	.1276	.071	.0705	.039	.0380
300.0	.127	.1263	.070	.0693	.038	.0372

Tab. pH = 0.52, μ = 0.5, T = 25.0°C

t	480 m μ		360 m μ		350 m μ	
	E _{gem.}	E _{ber.}	E _{gem.}	E _{ber.}	E _{gem.}	E _{ber.}
0.0	0.832	0.8320	0.776	0.7760	0.551	0.5510
2.0	.795	.7948	.736	.7355	.521	.5210
4.0	.744	.7441	.686	.6859	.481	.4806
6.0	.696	.6958	.639	.6391	.443	.4425
8.0	.652	.6516	.596	.5963	.408	.4080
10.0	.611	.6113	.557	.5574	.377	.3771
12.0	.575	.5747	.522	.5220	.349	.3493
14.0	.541	.5414	.489	.4898	.323	.3243
16.0	.511	.5110	.460	.4604	.300	.3018
20.0	.457	.4582	.409	.4092	.263	.2633
26.0	.394	.3950	.347	.3477	.218	.2185
30.0	.360	.3614	.315	.3149	.195	.1952
35.0	.325	.3269	.281	.2811	.172	.1719
40.0	.298	.2991	.253	.2536	.153	.1534
50.0	.256	.2579	.212	.2124	.126	.1266
60.0	.228	.2299	.184	.1839	.109	.1087
70.0	.210	.2102	.162	.1633	.096	.0960
80.0	.195	.1958	.146	.1479	.087	.0867
90.0	.185	.1849	.135	.1359	.079	.0795
100.0	.177	.1764	.126	.1264	.074	.0737
150.0	.151	.1514	.098	.0977	.056	.0557
200.0	.139	.1395	.083	.0839	.047	.0469
250.0	.133	.1332	.075	.0768	.042	.0422
300.0	.129	.1298	.072	.0730	.040	.0397
350.0	.129	.1281	.071	.0711	.039	.0384
400.0	.127	.1271	.071	.0701	.039	.0378
450.0	.127	.1266	.070	.0696	.038	.0374
500.0	.126	.1263	.069	.0693	.037	.0372

Tab. pH = 0.52, μ = 0.5, T = 20.0°C

t	480 m μ		360 m μ		350 m μ	
	E _{gem.}	E _{ber.}	E _{gem.}	E _{ber.}	E _{gem.}	E _{ber.}
0.0	0.832	0.8320	0.776	0.7760	0.551	0.5510
2.0	.814	.8139	.751	.7507	.535	.5347
4.0	.786	.7857	.717	.7169	.509	.5097
6.0	.756	.7558	.682	.6824	.484	.4835
8.0	.726	.7264	.649	.6492	.458	.4582
10.0	.698	.6984	.618	.6179	.434	.4343
12.0	.672	.6718	.588	.5887	.412	.4121
14.0	.647	.6466	.562	.5613	.390	.3913
16.0	.623	.6228	.536	.5357	.371	.3720
18.0	.600	.6002	.512	.5118	.353	.3540
20.0	.579	.5788	.489	.4895	.336	.3372
26.0	.521	.5214	.431	.4307	.293	.2933
32.0	.473	.4726	.382	.3825	.256	.2577
38.0	.431	.4310	.343	.3427	.227	.2286
44.0	.396	.3956	.309	.3089	.203	.2048
50.0	.364	.3652	.282	.2824	.185	.1852
60.0	.322	.3239	.246	.2462	.159	.1597
70.0	.290	.2917	.218	.2190	.141	.1409
80.0	.265	.2664	.197	.1980	.125	.1266
100.0	.229	.2300	.167	.1683	.106	.1068
120.0	.204	.2059	.147	.1485	.094	.0939
140.0	.188	.1892	.134	.1342	.084	.0846
160.0	.176	.1772	.123	.1234	.077	.0775
180.0	.167	.1681	.114	.1147	.070	.0718
200.0	.160	.1609	.107	.1076	.067	.0670
300.0	.140	.1408	.086	.0860	.050	.0516
600.0	.126	.1273	.070	.0705	.038	.0387
800.0	.126	.1262	.070	.0693	.038	.0374

Tab. pH = 1.00, μ = 0.5, T = 40.0°C

t	480 m μ		360 m μ		350 m μ	
	E _{gem.}	E _{ber.}	E _{gem.}	E _{ber.}	E _{gem.}	E _{ber.}
0.0	0.832	0.8320	0.776	0.7760	0.551	0.5510
0.5	.784	.7835	.727	.7279	.517	.5173
1.0	.727	.7267	.675	.6748	.478	.4778
1.5	.675	.6752	.627	.6265	.442	.4419
2.0	.629	.6288	.583	.5829	.410	.4095
2.5	.587	.5870	.543	.5433	.380	.3802
3.0	.549	.5492	.508	.5075	.354	.3537
3.5	.515	.5152	.475	.4750	.329	.3296
4.0	.484	.4844	.446	.4455	.307	.3079
4.5	.457	.4566	.419	.4187	.287	.2881
5.0	.432	.4315	.394	.3943	.269	.2702
6.0	.388	.3881	.352	.3520	.238	.2392
8.0	.323	.3230	.287	.2872	.191	.1920
10.0	.278	.2781	.241	.2415	.158	.1589
12.0	.247	.2466	.209	.2085	.135	.1353
14.0	.224	.2238	.184	.1841	.117	.1179
16.0	.206	.2071	.166	.1656	.104	.1049
18.0	.194	.1943	.151	.1511	.094	.0948
20.0	.184	.1843	.139	.1396	.086	.0867
25.0	.166	.1670	.120	.1190	.071	.0725
30.0	.154	.1558	.106	.1054	.062	.0630
40.0	.142	.1424	.089	.0889	.050	.0515
50.0	.135	.1351	.080	.0800	.045	.0451
60.0	.131	.1311	.074	.0751	.041	.0416
70.0	.129	.1289	.071	.0724	.039	.0396
80.0	.127	.1276	.069	.0709	.038	.0385
90.0	.126	.1269	.069	.0700	.037	.0378
100.0	.126	.1265	.069	.0696	.037	.0375

Tab. pH = 1.00, μ = 0.5, T = 35.0°C

t	480 m μ		360 m μ		350 m μ	
	E _{gem.}	E _{ber.}	E _{gem.}	E _{ber.}	E _{gem.}	E _{ber.}
0.0	0.832	0.8320	0.776	0.7760	0.551	0.5510
0.5	.807	.8073	.749	.7495	.534	.5339
1.0	.773	.7729	.716	.7162	.510	.5101
1.5	.739	.7390	.684	.6838	.487	.4865
2.0	.707	.7069	.653	.6532	.464	.4643
3.0	.649	.6485	.597	.5974	.423	.4232
4.0	.597	.5969	.547	.5480	.387	.3874
5.0	.551	.5513	.503	.5043	.355	.3553
6.0	.511	.5110	.464	.4656	.327	.3268
7.0	.474	.4752	.431	.4312	.301	.3014
8.0	.443	.4436	.401	.4007	.279	.2788
9.0	.415	.4155	.374	.3735	.259	.2587
10.0	.390	.3906	.349	.3493	.241	.2407
12.0	.348	.3486	.308	.3083	.210	.2102
14.0	.315	.3152	.275	.2754	.185	.1857
16.0	.287	.2885	.249	.2488	.166	.1658
18.0	.266	.2669	.227	.2271	.148	.1496
20.0	.249	.2494	.210	.2091	.135	.1363
25.0	.218	.2178	.176	.1761	.110	.1101
30.0	.198	.1974	.154	.1538	.095	.0957
40.0	.173	.1730	.126	.1259	.075	.0759
50.0	.159	.1589	.109	.1088	.063	.0642
80.0	.138	.1383	.084	.0836	.047	.0471
100.0	.132	.1325	.077	.0765	.041	.0423
120.0	.129	.1294	.071	.0729	.039	.0398
150.0	.128	.1273	.069	.0704	.037	.0380
170.0	.127	.1267	.069	.0697	.037	.0375
180.0	.126	.1265	.069	.0695	.037	.0374

Tab. $\text{pH} = 1.00$, $\mu = 0.5$, $T = 30.0^\circ\text{C}$

t	480 mμ		360 mμ		350 mμ	
	$E_{\text{gem.}}$	$E_{\text{ber.}}$	$E_{\text{gem.}}$	$E_{\text{ber.}}$	$E_{\text{gem.}}$	$E_{\text{ber.}}$
0.0	0.832	0.8320	0.776	0.7760	0.551	0.5510
1.0	.804	.8037	.745	.7454	.530	.5308
2.0	.764	.7644	.707	.7073	.503	.5027
3.0	.726	.7262	.670	.6705	.475	.4754
4.0	.691	.6904	.636	.6361	.449	.4498
6.0	.626	.6260	.574	.5742	.403	.4037
8.0	.570	.5702	.520	.5205	.364	.3637
10.0	.522	.5219	.474	.4738	.329	.3290
12.0	.479	.4799	.433	.4332	.299	.2988
14.0	.443	.4434	.398	.3978	.272	.2725
16.0	.411	.4116	.366	.3668	.249	.2495
18.0	.384	.3839	.339	.3398	.228	.2294
20.0	.359	.3597	.315	.3160	.210	.2118
25.0	.310	.3114	.268	.2682	.176	.1765
30.0	.275	.2763	.233	.2330	.151	.1507
35.0	.250	.2503	.205	.2065	.131	.1314
40.0	.230	.2307	.185	.1862	.117	.1168
50.0	.202	.2038	.157	.1574	.096	.0964
60.0	.186	.1866	.138	.1383	.083	.0831
70.0	.174	.1745	.124	.1245	.073	.0737
80.0	.165	.1656	.113	.1141	.067	.0667
90.0	.158	.1586	.104	.1059	.061	.0613
100.0	.153	.1530	.100	.0994	.057	.0570
120.0	.144	.1447	.090	.0897	.050	.0506
140.0	.138	.1390	.084	.0831	.046	.0463
180.0	.131	.1323	.076	.0756	.041	.0414
220.0	.128	.1291	.072	.0721	.039	.0391
300.0	.127	.1267	.069	.0697	.037	.0375

Tab. pH = 1.00, μ = 0.5, 25.0°C

t	480 m μ		360 m μ		350 m μ	
	E _{gem.}	E _{ber.}	E _{gem.}	E _{ber.}	E _{gem.}	E _{ber.}
0.0	0.832	0.8320	0.776	0.7760	0.551	0.5510
2.0	.802	.8020	.744	.7446	.531	.5310
4.0	.760	.7605	.706	.7055	.503	.5033
6.0	.720	.7202	.668	.6679	.476	.4764
8.0	.682	.6826	.633	.6327	.451	.4511
10.0	.647	.6478	.600	.6000	.427	.4276
12.0	.615	.6156	.569	.5696	.406	.4057
14.0	.584	.5857	.541	.5414	.385	.3853
16.0	.558	.5580	.515	.5151	.366	.3662
20.0	.509	.5085	.467	.4679	.332	.3319
26.0	.447	.4468	.408	.4085	.288	.2886
30.0	.413	.4126	.374	.3753	.264	.2642
35.0	.376	.3762	.339	.3396	.237	.2389
40.0	.346	.3458	.308	.3095	.215	.2157
50.0	.298	.2986	.216	.2621	.180	.1805
60.0	.265	.2648	.227	.2273	.153	.1545
70.0	.239	.2401	.200	.2013	.134	.1350
80.0	.220	.2215	.181	.1814	.119	.1200
90.0	.206	.2074	.165	.1658	.107	.1082
100.0	.195	.1952	.153	.1533	.097	.0988
150.0	.164	.1642	.115	.1159	.070	.0708
200.0	.148	.1486	.097	.0970	.055	.0569
250.0	.139	.1396	.086	.0860	.048	.0489
300.0	.134	.1343	.079	.0793	.044	.0442
350.0	.130	.1310	.074	.0754	.040	.0413
400.0	.128	.1290	.072	.0728	.039	.0396
450.0	.127	.1278	.070	.0713	.038	.0386
500.0	.127	.1271	.070	.0704	.037	.0380

Tab. pH = 1.00, μ = 0.5, T = 20.0°C

t	480 m μ		360 m μ		350 m μ	
	E _{gem.}	E _{ber.}	E _{gem.}	E _{ber.}	E _{gem.}	E _{ber.}
0.0	0.832	0.8320	0.776	0.7760	0.551	0.5510
2.0	.818	.8186	.762	.7623	.540	.5403
4.0	.798	.7976	.744	.7435	.524	.5235
6.0	.775	.7750	.724	.7238	.506	.5056
8.0	.753	.7526	.704	.7043	.488	.4878
10.0	.730	.7308	.685	.6853	.470	.4707
12.0	.709	.7098	.666	.6669	.454	.4544
14.0	.689	.6897	.649	.6492	.439	.4387
16.0	.670	.6704	.632	.6322	.424	.4238
18.0	.652	.6518	.615	.6157	.410	.4096
20.0	.633	.6349	.599	.5998	.396	.3959
26.0	.585	.5846	.555	.5554	.358	.3580
32.0	.541	.5409	.515	.5155	.326	.3260
38.0	.502	.5022	.478	.4796	.297	.2976
44.0	.466	.4678	.446	.4472	.273	.2727
50.0	.437	.4372	.417	.4181	.249	.2509
60.0	.394	.3935	.374	.3757	.219	.2203
70.0	.357	.3574	.338	.3398	.194	.1955
80.0	.327	.3275	.307	.3093	.174	.1753
100.0	.282	.2816	.260	.2611	.144	.1451
120.0	.249	.2492	.225	.2254	.123	.1241
140.0	.226	.2257	.198	.1985	.109	.1090
160.0	.208	.2083	.177	.1778	.097	.0977
180.0	.195	.1950	.161	.1616	.089	.0890
200.0	.184	.1846	.148	.1468	.082	.0821
300.0	.155	.1552	.110	.1101	.061	.0610
600.0	.131	.1307	.076	.0762	.041	.0412
800.0	.129	.1274	.072	.0713	.039	.0383

Tab. pH = 1.43, μ = 0.5, T = 40.0°C

t	480 m μ		360 m μ		350 m μ	
	E _{gem.}	E _{ber.}	E _{gem.}	E _{ber.}	E _{gem.}	E _{ber.}
0.0	0.832	0.8320	0.776	0.7760	0.551	0.5510
0.5	.784	.7841	.726	.7257	.517	.5174
1.0	.728	.7282	.670	.6704	.478	.4781
1.5	.677	.6774	.620	.6205	.443	.4423
2.0	.632	.6315	.576	.5755	.410	.4100
2.5	.590	.5901	.535	.5349	.380	.3807
3.0	.553	.5527	.498	.4984	.354	.3542
3.5	.519	.5188	.465	.4654	.330	.3302
4.0	.488	.4882	.436	.4356	.307	.3084
4.5	.459	.4601	.408	.4086	.287	.2887
5.0	.435	.4354	.384	.3842	.269	.2708
6.0	.392	.3919	.342	.3421	.238	.2396
8.0	.326	.3263	.277	.2784	.191	.1923
10.0	.280	.2809	.234	.2341	.159	.1591
12.0	.250	.2488	.202	.2024	.135	.1353
14.0	.226	.2256	.180	.1792	.118	.1178
16.0	.209	.2084	.162	.1616	.105	.1046
18.0	.196	.1954	.148	.1480	.095	.0944
20.0	.186	.1852	.139	.1371	.087	.0863
25.0	.169	.1674	.126	.1175	.078	.0720
30.0	.163	.1561	.123	.1044	.075	.0625
40.0	.158	.1425	.120	.0884	.069	.0511
50.0	.156	.1352	.118	.0797	.066	.0448
60.0	.154	.1311	.116	.0749	.063	.0414
70.0	.154	.1289	.114	.0723	.062	.0395
80.0	.153	.1276	.114	.0708	.061	.0384
90.0	.153	.1269	.113	.0700	.061	.0378
100.0	.153	.1265	.113	.0696	.060	.0374

Tab. pH = 1.43, μ = 0.5, T = 35.0°C

t	480 m μ		360 m μ		350 m μ	
	E _{gem.}	E _{ber.}	E _{gem.}	E _{ber.}	E _{gem.}	E _{ber.}
0.0	0.832	0.8320	0.776	0.7760	0.551	0.5510
0.5	.808	.8081	.750	.7505	.533	.5328
1.0	.774	.7744	.718	.7184	.507	.5074
1.5	.741	.7413	.687	.6870	.483	.4825
2.0	.710	.7099	.657	.6573	.459	.4590
3.0	.652	.6526	.603	.6029	.416	.4164
4.0	.602	.6018	.554	.5547	.379	.3789
5.0	.557	.5567	.511	.5117	.346	.3459
6.0	.516	.5168	.474	.4735	.316	.3169
7.0	.480	.4813	.439	.4395	.290	.2913
8.0	.448	.4498	.410	.4091	.268	.2686
9.0	.422	.4217	.382	.3820	.248	.2486
10.0	.396	.3967	.357	.3577	.231	.2309
12.0	.353	.3545	.315	.3164	.200	.2012
14.0	.320	.3207	.281	.2830	.176	.1776
16.0	.292	.2935	.254	.2558	.157	.1587
18.0	.270	.2715	.233	.2335	.143	.1434
20.0	.253	.2535	.215	.2151	.130	.1310
25.0	.221	.2209	.180	.1809	.109	.1083
30.0	.201	.1997	.158	.1577	.095	.0933
40.0	.176	.1744	.135	.1287	.080	.0747
50.0	.165	.1597	.125	.1111	.076	.0635
80.0	.163	.1386	.119	.0848	.066	.0467
100.0	.160	.1326	.118	.0773	.063	.0420
120.0	.155	.1295	.115	.0734	.061	.0396
150.0	.154	.1273	.114	.0707	.061	.0380
170.0	.153	.1267	.114	.0699	.060	.0375
180.0	.152	.1265	.113	.0696	.060	.0374

Tab. pH = 1.43, μ = 0.5, T = 30.0°C

t	480 m μ		360 m μ		350 m μ	
	E _{gem.}	E _{ber.}	E _{gem.}	E _{ber.}	E _{gem.}	E _{ber.}
0.0	0.832	0.8320	0.776	0.7760	0.551	0.5510
1.0	.804	.8041	.746	.7462	.532	.5317
2.0	.765	.7657	.709	.7089	.505	.5051
3.0	.728	.7282	.673	.6728	.479	.4791
4.0	.693	.6931	.639	.6391	.455	.4547
6.0	.630	.6298	.578	.5782	.410	.4105
8.0	.575	.5747	.525	.5252	.372	.3719
10.0	.527	.5268	.479	.4790	.338	.3381
12.0	.485	.4850	.438	.4387	.309	.3085
14.0	.449	.4486	.403	.4034	.283	.2825
16.0	.417	.4167	.371	.3726	.259	.2597
18.0	.389	.3889	.344	.3455	.240	.2396
20.0	.364	.3644	.320	.3216	.222	.2219
25.0	.316	.3155	.271	.2736	.188	.1860
30.0	.279	.2796	.235	.2380	.161	.1593
35.0	.254	.2530	.209	.2112	.141	.1391
40.0	.233	.2328	.192	.1905	.124	.1236
50.0	.205	.2051	.172	.1613	.102	.1016
60.0	.189	.1873	.145	.1418	.088	.0871
70.0	.177	.1749	.128	.1278	.077	.0769
80.0	.170	.1658	.127	.1172	.072	.0692
90.0	.167	.1587	.126	.1088	.071	.0633
100.0	.166	.1531	.125	.1020	.069	.0586
120.0	.165	.1448	.120	.0919	.063	.0516
140.0	.160	.1390	.118	.0850	.062	.0470
180.0	.157	.1323	.116	.0768	.061	.0417
220.0	.154	.1291	.113	.0728	.060	.0392
300.0	.152	.1267	.112	.0699	.059	.0375

Tab. pH = 1.43, μ = 0.5, T = 25.0°C

t	480 m μ		360 m μ		350 m μ	
	E _{gem.}	E _{ber.}	E _{gem.}	E _{ber.}	E _{gem.}	E _{ber.}
0.0	0.832	0.8320	0.776	0.7760	0.551	0.5510
2.0	.802	.8019	.744	.7439	.530	.5302
4.0	.761	.7613	.701	.7040	.502	.5015
6.0	.722	.7217	.665	.6657	.474	.4736
8.0	.685	.6848	.629	.6299	.448	.4475
10.0	.651	.6505	.596	.5968	.424	.4233
12.0	.619	.6187	.565	.5660	.401	.4007
14.0	.589	.5891	.537	.5374	.380	.3798
16.0	.562	.5617	.509	.5109	.360	.3603
18.0	.535	.5362	.486	.4863	.342	.3422
20.0	.513	.5125	.463	.4634	.325	.3254
26.0	.450	.4510	.404	.4038	.281	.2815
30.0	.416	.4168	.371	.3707	.257	.2570
35.0	.380	.3803	.335	.3352	.231	.2308
40.0	.348	.3496	.305	.3054	.209	.2086
50.0	.300	.3019	.258	.2586	.174	.1740
60.0	.266	.2675	.224	.2245	.149	.1486
70.0	.242	.2423	.198	.1991	.129	.1298
80.0	.224	.2233	.180	.1797	.116	.1155
90.0	.209	.2088	.165	.1645	.105	.1043
100.0	.198	.1975	.155	.1524	.100	.0955
150.0	.170	.1652	.133	.1157	.085	.0693
200.0	.164	.1491	.126	.0969	.079	.0562
250.0	.158	.1400	.124	.0859	.074	.0486
300.0	.156	.1346	.122	.0793	.070	.0441
350.0	.155	.1310	.120	.0753	.065	.0413
400.0	.154	.1292	.118	.0728	.063	.0396
450.0	.154	.1280	.116	.0713	.062	.0386
500.0	.153	.1272	.114	.0704	.061	.0380

Tab. pH = 1.43, μ = 0.5, T = 20.0°C

t	480 μ		360 μ		350 μ	
	E _{gem.}	E _{ber.}	E _{gem.}	E _{ber.}	E _{gem.}	E _{ber.}
0.0	0.832	0.8320	0.776	0.7760	0.551	0.5510
2.0	.819	.8192	.761	.7608	.542	.5420
4.0	.799	.7990	.740	.7402	.527	.5277
6.0	.777	.7773	.718	.7186	.512	.5124
8.0	.756	.7557	.697	.6972	.497	.4971
10.0	.735	.7347	.676	.6766	.483	.4823
12.0	.715	.7145	.657	.6567	.468	.4680
14.0	.695	.6951	.638	.6376	.454	.4542
16.0	.676	.6763	.621	.6193	.441	.4410
18.0	.658	.6583	.603	.6017	.429	.4282
20.0	.641	.6410	.585	.5847	.417	.4160
26.0	.598	.5981	.537	.5378	.383	.3819
32.0	.557	.5571	.496	.4961	.352	.3514
38.0	.506	.5061	.459	.4591	.327	.3243
44.0	.476	.4762	.427	.4262	.303	.3001
50.0	.448	.4479	.397	.3968	.279	.2784
60.0	.404	.4043	.355	.3547	.248	.2471
70.0	.368	.3682	.319	.3197	.222	.2210
80.0	.338	.3380	.292	.2905	.201	.1992
100.0	.292	.2915	.247	.2454	.167	.1652
120.0	.261	.2582	.213	.2128	.141	.1409
140.0	.235	.2341	.189	.1888	.123	.1226
160.0	.217	.2160	.171	.1705	.109	.1089
180.0	.210	.2083	.157	.1562	.099	.0983
200.0	.195	.1915	.147	.1448	.092	.0899
300.0	.165	.1607	.134	.1102	.077	.0651
600.0	.156	.1329	.120	.0770	.062	.0424
800.0	.153	.1284	.113	.0717	.059	.0388

VI.1.6. Polarographische Meßmethode und Meßergebnisse.

Die am Ende der Reaktion vorliegende Lösung wurde mit einem METROM-Polarecord E 261 R mit Polarographierstand E 354 für Rapidpolarographie untersucht. Als Vergleichselektrode diente eine Ag/AgCl-Elektrode.

Die auf 20.0°C thermostatisierten Proben, deren Komplexsalzkonzentration 0.01 Mol betrugen, bei einer Gesamtionenstärke von $\mu = 0.5$, wurden vor der Messung 1 : 10 verdünnt und der pH-Wert mit NaOH auf 4.5 eingestellt. Als Maximumunterdrücker wurde frisch angesetzte Gelatine-lösung verwendet. Die Tropfenfolge betrug 3 Tropfen pro Sekunde, die Impulsstärke 9 und die Stromempfindlichkeit $2 \cdot 10^{-8}$ A/mm. Die angegebenen Halbstufenpotentiale wurden als Potential der halben Grenzströme erhalten.

Zur Beseitigung des gelösten Sauerstoffs wurde vor der Messung 20 Minuten wasserdampfangereicherter reinst Stickstoff durch die Probe geleitet.

In Abb. 17 ist das Polarogramm einer Endlösung mit pH 0.52 dargestellt.

Für Endlösungen mit pH-Werten < 1.00 beträgt das Halbstufenpotential 1.18 V und der Diffusionsstrom 0.44 μ A.

Für Endlösungen mit einem Anfangs-pH-Wert 1.43 beträgt das Halbstufenpotential ebenfalls 1.18 V, der Diffusionsstrom 0.21 μ A.

Abb. 17

*Polarogramm einer Endlösung
gemessen gegen Ag / AgCl -
Elektrode*

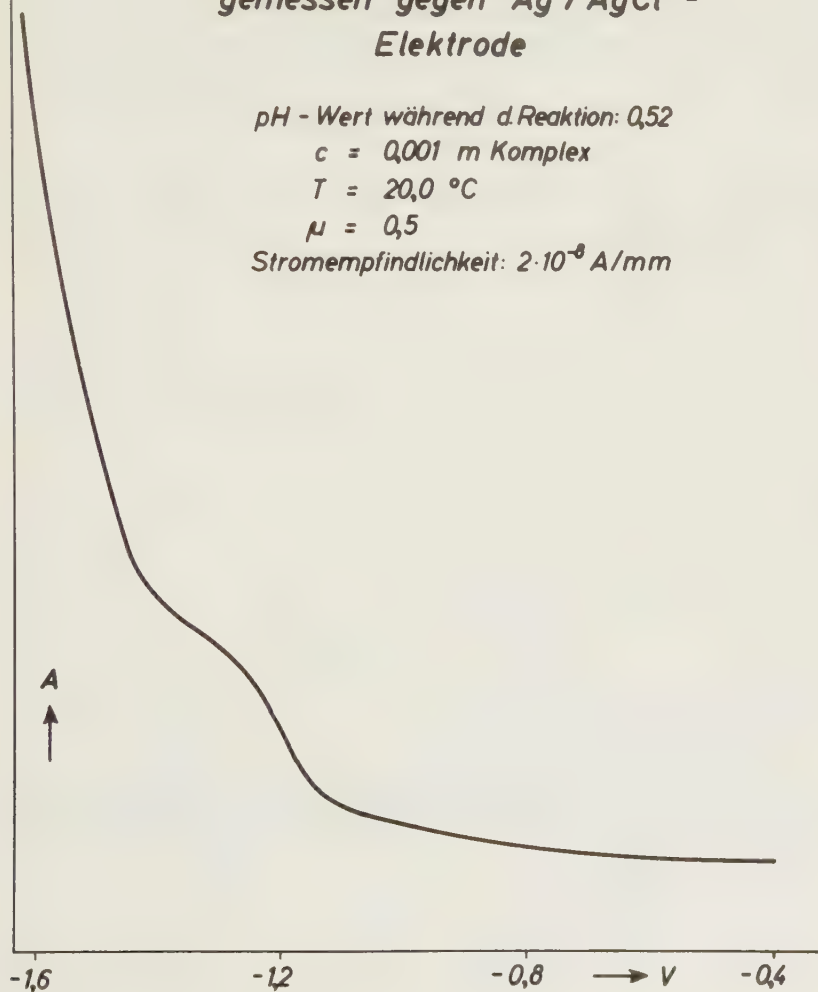
pH - Wert während d. Reaktion: 0,52

c = 0,001 m Komplex

T = 20,0 °C

$\mu = 0,5$

Stromempfindlichkeit: $2 \cdot 10^{-8}$ A/mm



VI.2. Mathematischer Anhang.

Von BENSON⁽¹⁶⁾ ist eine Methode zur Behandlung irreversibler i-Stufenreaktionen 1. Ordnung angegeben worden. Da dem Autor offensichtlich einige Fehler unterlaufen sind, soll die Methode hier noch einmal ausführlich behandelt werden.

Eine irreversible i-Stufenreaktion 1. Ordnung, bei der sich ein Stoff 1 in einen Stoff 2 umwandelt, der sich wiederum in einen Stoff 3 umwandelt usw. bis zu einem Stoff i



kann durch ein System linear unabhängiger Differentialgleichungen beschrieben werden

$$\frac{dC_1}{dt} = -k_1 C_1$$

$$\frac{dC_2}{dt} = k_1 C_1 - k_2 C_2$$

$$(1) \quad \frac{dC_3}{dt} = k_2 C_2 - k_3 C_3$$

.

.

$$\frac{dC_i}{dt} = k_{i-1} C_{i-1} - k_i C_i$$

$C_1, C_2, C_3 \dots C_i$ bedeuten die laufenden Konzentrationen der Stoffe 1, 2, 3 $\dots i$, $k_1, k_2, k_3 \dots k_i$ die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten.

Betrachtet man $\frac{d}{dt}$ als Operator, so kann, mit $\frac{d}{dt} = D$, das Gleichungssystem (1) auch in der folgenden Form geschrieben werden:

$$a) (D + k_1)C_1 = 0$$

$$(2) \quad b) (D + k_2)C_2 = k_1 C_1$$

$\vdots$

$$i) (D + k_i)C_i = k_{i-1} C_{i-1}$$

Die Lösung eines Systems von j linearen Differentialgleichungen mit j unbekannten Funktionen lässt sich bekanntlich auf die Lösung einer Differentialgleichung j -ter Ordnung mit einer unbekannten Funktion zurückführen.

Es soll also eine Differentialgleichung j -ter Ordnung zur Berechnung einer Konzentration C_j ($j = 1 \dots i$) ermittelt werden; dazu werden alle Konzentrationen $< C_j$ bis zur Konzentration C_1 stufenweise eliminiert:

Aus

$$(D + k_{j-1})C_{j-1} = k_{j-2}C_{j-2} \quad \text{folgt}$$

$$C_{j-1} = \frac{k_{j-2}C_{j-2}}{(D + k_{j-1})}.$$

Dieser Ausdruck wird in $(D + k_j)C_j = k_{j-1}C_{j-1}$ eingesetzt:

$$(D + k_j)(D + k_{j-1})C_j = k_{j-1}k_{j-2}C_{j-2}$$

Das oben skizzierte Verfahren wird fortgesetzt, bis auf der rechten Seite der Gleichung C_1 erscheint:

$$(D + k_j)(D + k_{j-1}) \dots (D + k_3)(D + k_2)C_j = k_{j-1}k_{j-2} \dots k_2k_1C_1$$

Durch Multiplikation beider Seiten mit $(D + k_1)$ erhält man, da $(D + k_1)C_1 = 0$ ist, für C_j die homogene lineare Differentialgleichung j -ten Grades

$$(3) \quad (D + k_j)(D + k_{j-1}) \dots (D + k_2)(D + k_1)C_j = 0.$$

Zur Integration von (3) macht man den Ansatz $C_j = e^{-k_r t}$ und kommt, da eine homogene lineare Differentialgleichung j -ter Ordnung stets j linear unabhängige Lösungen besitzt, zu der allgemeinen Lösung

$$(4) \quad C_j = a_{j1}e^{-k_1 t} + a_{j2}e^{-k_2 t} + \dots + a_{jj}e^{-k_j t}.$$

Zur Festlegung der konstanten Parameter werden für eine Differentialgleichung j -ter Ordnung im allgemeinen j Anfangsbedingungen benötigt:

$$\text{für } t = 0 \text{ gilt } \begin{cases} C_1 = C_1^0 \\ C_j = 0 \text{ für alle } j > 1. \end{cases}$$

Wendet man diese Anfangsbedingungen auf das ursprüngliche Gleichungssystem (1) an, und erinnert sich an das oben durchgeführte Eliminationsverfahren, so ist zu erkennen, daß nur die beiden letzten Ableitungen - in denen $C_1 \neq 0$ vorkommen - von Null verschieden sein können, während alle Ableitungen bis einschließlich $D^{j-2}C_j$ verschwinden.

Für $j = 3$ soll am folgenden Beispiel unter Berücksichtigung der Anfangsbedingungen gezeigt werden, daß man durch stufenweise Differentiation und Eliminierung der Konzentrationen für

$$(D^{j-1}C_j)_0 = k_{j-1}k_{j-2} \cdot \cdot \cdot k_2k_1C_1^0 \text{ erhält.}$$

$$(a) \quad (D + k_1)C_1 = 0$$

$$(b) \quad (D + k_2)C_2 = k_1C_1$$

$$(c) \quad (D + k_3)C_3 = k_2C_2$$

Formt Man (b) in $DC_2 = k_1C_1 - k_2C_2$ um und addiert zu (c) erhält man

$$(5) \quad DC_2 = k_1C_1 - (D + k_3)C_3.$$

Durch Differentiation von (c) bekommt man

$$(6) \quad D(D + k_3)C_3 = k_2DC_2$$

und durch Einsetzen von (5) in (6)

$$(7) \quad D(D + k_3)C_3 = k_2k_1C_1 - k_2(D + k_3)C_3$$

$$D^2C_3 + k_3DC_3 = k_2k_1C_1 - k_2(D + k_3)C_3.$$

Da alle Ableitungen bis unterhalb $D^{j-1}C_j$ gleich Null sind, kommt man unter Berücksichtigung der Anfangsbedingungen zu

$$(D^2C_3)_0 = k_2 k_1 C_1^0.$$

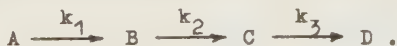
Ein System von j ($j = 1 \dots i$) linear unabhängigen algebraischen Gleichungen zur Berechnung der a_{jj} erhalten wir jetzt unter Berücksichtigung der Anfangsbedingungen durch Differentiation der Gleichung (4), wobei nochmals darauf aufmerksam gemacht wird, daß alle Ableitungen bis einschließlich D^{j-2} gleich Null sind:

$$\begin{aligned} a_{j1} &+ a_{j2} + a_{j3} + \dots + a_{jj} = 0 \\ k_1 a_{j1} &+ k_2 a_{j2} + k_3 a_{j3} + \dots + k_j a_{jj} = 0 \\ k_1^2 a_{j1} &+ k_2^2 a_{j2} + k_3^2 a_{j3} + \dots + k_j^2 a_{jj} = 0 \\ k_1^{j-1} a_{j1} &+ k_2^{j-1} a_{j2} + k_3^{j-1} a_{j3} + \dots + k_j^{j-1} a_{jj} = \left(\prod_{i=1}^{j-1} k_i \right) C_1^0. \end{aligned}$$

Das System ist, da mit der nullten Ableitung begonnen wird, schon nach der $j-1$ -ten Ableitung bestimmt und kann nach üblichen Methoden gelöst werden.

Beispiel:

Ableitung einer Gesamtgleichung für den Verlauf der Extinktion mit der Zeit für eine Reaktion



Berechnung der Konzentrationen der einzelnen Komponenten. Die Reaktion wird durch die 3 Differentialgleichungen

$$(A) \quad (D + k_1)C_A = 0$$

$$(B) \quad (D + k_2)C_B = k_1 C_A$$

$$(C) \quad (D + k_3)C_C = k_2 C_B$$

beschrieben.

Durch Integration von (A) erhält man für c_A

$$c_A = c_A^0 e^{-k_1 t}$$

Für c_B gilt

$$c_B = a_{B1} e^{-k_1 t} + a_{B2} e^{-k_2 t}.$$

Mit den Anfangsbedingungen, zur Zeit $t = 0$ ist $c_A = c_A^0$ und $c_B = 0$, bekommt man die zwei Bestimmungsgleichungen für die Parameter a_{B1} und a_{B2}

$$\begin{aligned} a_{B1} + a_{B2} &= 0 \\ k_1 a_{B1} + k_2 a_{B2} &= -k_1 c_A^0. \end{aligned}$$

Die Determinante dieses Gleichungssystems ist

$$\begin{aligned} \begin{vmatrix} 1 & 1 \\ k_1 & k_2 \end{vmatrix} &= D = (k_2 - k_1) \\ \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ -k_1 c_A^0 & k_2 \end{vmatrix} &= D_{A1} = k_1 c_A^0 \\ \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ k_1 & -k_1 c_A^0 \end{vmatrix} &= D_{A2} = -k_1 c_A^0 \end{aligned}$$

Damit ergibt sich

$$\begin{aligned} a_{B1} &= \frac{D_{A1}}{D} = \frac{k_1 c_A^0}{k_2 - k_1} \\ a_{B2} &= \frac{D_{A2}}{D} = -\frac{k_1 c_A^0}{k_2 - k_1} \end{aligned}$$

und c_B

$$c_B = \frac{k_1 c_A^0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}).$$

Für C_C gilt

$$C_C = a_{C1} e^{-k_1 t} + a_{C2} e^{-k_2 t} + a_{C3} e^{-k_3 t}.$$

Die Bestimmungsgleichungen für die Parameter ergeben sich zu

$$\begin{aligned} a_{C1} + a_{C2} + a_{C3} &= 0 \\ k_1 a_{C1} + k_2 a_{C2} + k_3 a_{C3} &= 0 \\ k_1 a_{C1} + k_2 a_{C2} + k_3 a_{C3} &= k_2 k_1 C_A^0, \end{aligned}$$

die wiederum mit Hilfe ihrer Determinanten zu bestimmen sind.

$$\begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ k_1 & k_2 & k_3 \\ k_1^2 & k_2^2 & k_3^2 \end{vmatrix} \quad D = k_1 k_2 (k_2 - k_1) + k_1 k_3 (k_1 - k_3) + k_2 k_3 (k_3 - k_2)$$

$$\begin{vmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 0 & k_2 & k_3 \\ k_2 k_1 C_A^0 & k_2^2 & k_3^2 \end{vmatrix} \quad D_{A_1} = (k_1 k_2 k_3 - k_1 k_2^2) C_A^0$$

$$\begin{vmatrix} 1 & 0 & 1 \\ k_1 & 0 & k_3 \\ k_1^2 & k_2 k_1 C_A^0 & k_3^2 \end{vmatrix} \quad D_{A_2} = (k_1^2 k_2 - k_1 k_2 k_3) C_A^0$$

$$\begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 \\ k_1 & k_2 & 0 \\ k_1^2 & k_2^2 & k_2 k_1 C_A^0 \end{vmatrix} \quad D_{A_3} = (k_1 k_2^2 - k_1^2 k_2) C_A^0$$

$$a_{C1} = \frac{D_{A_1}}{D} = \frac{k_1 k_2 (k_3 - k_2)}{D}$$

$$a_{C2} = \frac{D_{A_2}}{D} = \frac{k_1 k_2 (k_1 - k_3)}{D}$$

$$a_{C3} = \frac{D_{A_3}}{D} = \frac{k_1 k_2 (k_2 - k_1)}{D}$$

Für C_C bekommt man dann

$$C_C = C_A^0 \left[\frac{k_1 k_2 (k_3 - k_2)}{R} e^{-k_1 t} + \frac{k_1 k_2 (k_1 - k_3)}{R} e^{-k_2 t} + \frac{k_1 k_2 (k_2 - k_1)}{R} e^{-k_3 t} \right]$$

mit $R = k_1 k_2 (k_2 - k_1) + k_1 k_3 (k_1 - k_3) + k_2 k_3 (k_3 - k_2)$.

Für C_D gilt

$$C_D = C_A^0 - C_A - C_B - C_C.$$

Die Extinktion E ist damit mit Gleichung (8) gegeben

$$(8) \quad E = C_A \epsilon_A + C_B \epsilon_B + C_C \epsilon_C + C_D \epsilon_D,$$

wenn ϵ_A , ϵ_B , ϵ_C und ϵ_D die Extinktionskoeffizienten der Komponenten A, B, C und D sind.

Durch Einsetzen von C_A , C_B , C_C und C_D in Gl. (8) kommt man zur Gesamtgleichung für die Beschreibung des Extinktionsverlaufs in Abhängigkeit von der Zeit, die in Abschn. III.2.2. angegeben ist.

Am 8. März 1932 wurde ich, Hans Gausmann, als Sohn des Ingenieurs Carl Gausmann und seiner Ehefrau Käte geb. Voß in Dessau/Anhalt geboren.

Nach vierjähriger Volksschulzeit, von 1938 - 1942, besuchte ich in Dessau bis 1945 ein Realgymnasium.

Im Juli 1945 zog ich mit meinen Eltern nach Oberursel/Ts, wo ich ab 1946 das Städtische Realgymnasium besuchte.

Am 10. März 1952 bestand ich die Reifeprüfung.

Nach einem halbjährigen Praktikum in einer Maschinenfabrik immatrikulierte ich mich zum WS 1952/53 an der Johann Wolfgang Goethe Universität in Frankfurt/Main. Nach zweisemestrigem Biologiestudium studierte ich ab WS 1953/54 Chemie.

Am 11. Juli 1957 bestand ich das Diplomchemiker-Vorexamen. Mit einer Arbeit "Über das Verhalten des Dioxalato-Diaquo-Chromat(III)-Ions in saurer Lösung" bei Herrn Prof. Dr. H. L. Schläfer beendete ich am 16. März 1961 die Diplomchemiker-Hauptprüfung. Seit dem arbeite ich bei Herrn Prof. Dr. H. L. Schläfer an meiner Dissertation.

Am 23. Dezember 1963 heiratete ich meine Frau Margret, geb. Beyer.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. L. Schläfer, bin ich für seine stete Hilfsbereitschaft und sein Interesse an meiner Arbeit zu tiefem Dank verpflichtet.

Dem Direktor des Instituts für Physikalische Chemie der Johann Wolfgang Goethe Universität, Herrn Prof. Dr. H. Hartmann, danke ich, daß die Arbeit mit Institutsmitteln ausgeführt werden konnte.

Außerdem danke ich dem Verband der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

